Über das Vorkommen von Reduktonen in Pflanzen

von

Hans Penner

aus Elbing/Westpreußen

ÜBER DAS VORKOMMEN VON REDUKTONEN IN PFLANZEN

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
H a n s P e n n e r
aus Elbing/Westpreußen

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.7.1962
Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit vom 1.März 1960 bis 1.März 1962 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse

danke ich herzlich für die Anregung dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, die er mir gewährte.

Ebenso danke ich der Research Corporation, New York, für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil	Seite
1. Definition der Reduktone	1
2. Nachweismethoden für Ascorbinsäure	5
a) Anorganische Reagenzien	5
b) Organische Reagenzien	8
c) Physikalische Methoden	11
d) Biologische Methoden	12
e) Methoden zur Stabilisierung der Ascorbinsäure	12
f) Methoden zur Beseitigung störender Substanzen	13
3. Vorkommen von Ascorbinsäure in Pflanzen	15
4. In Pflanzen vermutetes Vorkommen von Reduktonen außer Ascorbinsäure	35
5. In Pflanzenprodukten vermutetes Vorkommen von Reduktonen außer Ascorbinsäure	37
6. Gebundene Ascorbinsäure	39
Experimenteller Teil	
7. Untersuchtes Pflanzenmaterial	42
8. Nachweismethoden	1oo
a) Tillmans Reagens	1oo
b) Kakothelin	1oo
c) Weygand Reagens	1o1
d) Molybdän Reagens	1o2
e) Chinon	1o2
9. Trennmethoden	1o3
a) Papierchromatographie	1o3
b) Dünnschichtchromatographie	1o3
c) Zellulosesäulen	1o4
d) Polyamidsäulen	1o5
e) Bleifällungen	1o5
Zusammenfassung	1o6
Abbildungen	117
Literaturverzeichnis	121

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0053

Abkürzungen

WR	Weygand-Reagens
MR	Molybdän-Reagens
TR	Tillmans' Reagens
K	Kakothelin
BEW	n-Butanol/Eisessig/Wasser
Ch	p-Benzochinon
MP	Extraktion mit Metaphosphorsäure
ES	Extraktion mit Essigsäure
HCl	Extraktion mit Salzsäure
CuOx	Beseitigung störender Substanzen durch die Methode der Kupferoxydation
BioT	biologische Testmethode
(8)	Bestimmungsmonat

Einleitung

Das Redukton l-Ascorbinsäure ist in der Pflanzenwelt weit verbreitet. Als Bestandteil der menschlichen Nahrung ist die Ascorbinsäure unentbehrlich und wird deshalb als Vitamin C bezeichnet. Da man von den einzelnen chemischen Stoffgruppen in der Natur meistens mehrere Vertreter aufgefunden hat, drängt sich die Frage auf, ob Ascorbinsäure das einzige natürliche Redukton sei. Die Beantwortung dieser Frage ist u. a. deshalb wichtig, weil die meisten Vitamin C-Bestimmungsmethoden auf Grund von Reaktionen erfolgten, die allenfalls für Reduktone, nicht aber für Ascorbinsäure spezifisch sind.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Beantwortung der Frage zu liefern, ob außer der Ascorbinsäure noch andere Reduktone in Pflanzen vorkommen. Die Arbeit wurde durch eine Beobachtung von G. Hesse angeregt, nach der gewisse Erregungssubstanzen der Mimosoideen Reduktoneigenschaften besitzen.

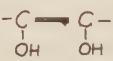
Der allgemeine Teil stellt eine Übersicht unserer bisherigen Kenntnis der einschlägigen Gebiete dar: Bisher bekannte Reduktone, Hinweise auf das Vorkommen von Reduktonen (Vitamin C-Bestimmungen mit Redukton-spezifischen Methoden, die teilweise von biologischen Vitaminbestimmungen abweichen), vermutete Reduktone in Pflanzen und vermutete Reduktone in verarbeiteten Pflanzen.

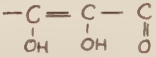
Im experimentellen Teil ist eine Zusammenstellung des untersuchten Pflanzenmaterials in alphabetischer Reihenfolge enthalten. Es schließen sich Übersichten der verwendeten Nachweis- und Trennungsmethoden an.

A l l g e m e i n e r T e i l

1. Definition der Reduktone

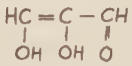
Ursprünglich wurde der Name Redukton von H. v. Euler für die Verbindung $C_3H_4O_3$ geprägt, weil die wichtigste Eigenschaft dieser Verbindung ihr starkes Reduktionsvermögen ist.

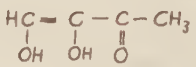
Später schlug v. Euler (Euler u. M. 1950) den Namen "Reduktone" für eine Klasse von Stoffen vor, die die funktionelle Endiol-Gruppe  besitzen. Eine oder beide Hydroxylgruppen können durch - NH_2 oder -SH ersetzt sein.

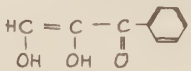
Eine besondere Gruppe von Reduktonen stellen die Reduktone im engeren Sinn oder "aci-Reduktone" dar. Sie sind Carbonylendiole. 

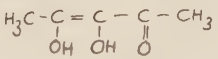
Von dieser Stoffgruppe ist in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Rede.

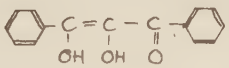
Folgende Reduktone sind bisher bekannt geworden:

Trioseredukton
(Euler u. M. 1933) 

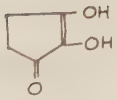
Methylredukton
(Müller u. M. 1959) 

Phenylredukton (nur in Lösung)
(Cocker u. M. 1953) 

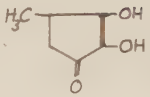
Dimethylredukton (nur in Lösung)
(Euler u. M. 1957) 

Diphenylredukton (nur in Lösung)
(Karrer 1950) 

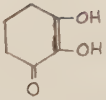
Reduktinsäure
(Reichstein u. M. 1933)



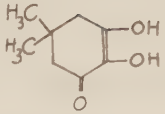
Methylreduktinsäure
(Hesse u. M. 1948)



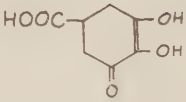
Dihydropyrogallol
(Pecherer 1948)



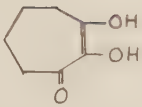
3.5-Dimethyl-dihydropyrogallol
(= Hydroxydimedon)
(Eistert u. M. 1955)



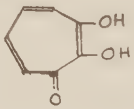
Dihydrogallussäure
(Mayer 1955)



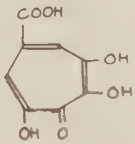
Cycloheptandiolon
(Hesse u. M. 1957)



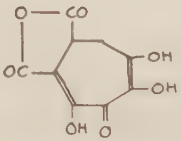
3-Hydroxytropolon
(Cook 1951)



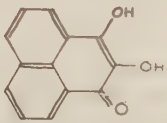
Puberulsäure
(Karrer 1958)



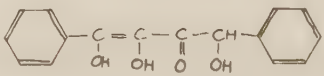
Puberulonsäure
(Karrer 1958)



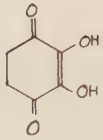
peri-Naphthindendiolon
(Errera 1913)



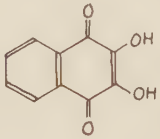
Benzoylformoin (nur in Lösung)
(Abenius u. M. 1891)



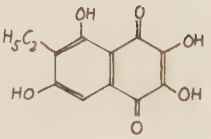
2.3-Dihydroxy-cyclohexen-(2)-dion-(1.4)
(Meyer u. M. 1956)



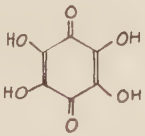
Isonaphthazarin
(Bamberger u. M. 1892)



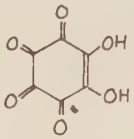
Echinochrom A
(Kuhn u. M. 1939)



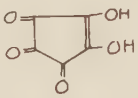
Tetrahydroxybenzochinon
(Nietzki u. M. 1887)



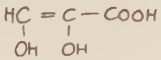
Rhodizonsäure
(Heller 1837)



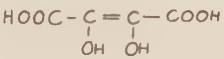
Krokonsäure
(Lerch 1862)



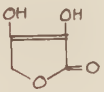
Dihydroxyacrylsäure (nur in Lösung)
(Springson u. M. 1946)



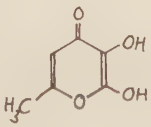
Äthendiol-dicarbonsäure
(Fenton 1894)



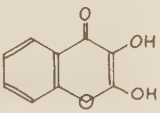
Dihydroxytetron
(Micheel 1933)



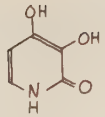
Dihydroxypyron (nur in Lösung)
(Tatemazu u. M. 1934)



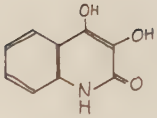
Benzopyrondiol
(Gosh 1947)



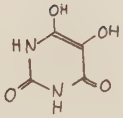
Pyromekazonsäure
(Ost 1879)



Carbostyrildiol
(Bayer u. M. 1883)



Dialursäure
(Baeyer 1863)



2. Nachweismethoden für Ascorbinsäure

a) Anorganische Reagenzien

Jod

Bianchi (1938), maßanalytische Ascorbinsäure-Jodometrie. Die Reaktion ist wenig spezifisch, gefärbte Substanzen stören.

Jodat

Iacovino und Manfroi (1938), maßanalytische Ascorbinsäure-Volumetrie mit Jodat. Die Reaktion ist unspezifisch.

Bromat

Volumetrische Bestimmung von Ascorbinsäure mit Bromat nach Lorenz u. M. (1940). Als Indikator dient die Entfärbung von p-Äthoxychrysoidin.

N-Bromsuccinimid

Barakat u. M. (1955), maßanalytische Ascorbinsäure-Volumetrie mit N-Bromsuccinimid. Die Methode soll spezifischer sein als die Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Nach Condorelli (1957) stören Reduktone.

Selenige Säure

Kumerle (1934 b), mikroanalytische Ascorbinsäure durch Reduktion der Seleneigen Säure nach. Prasad (1934) verwendete die Reaktion zur volumetrischen Ascorbinsäurebestimmung, Holter (1938), benutzte Selenitlösung als Sprühreagens für Papierchromatogramme von Reduktonen.

Eisen III

Dreiwertiges Eisen wird durch Ascorbinsäure reduziert. Auf dieser Reaktion beruht Lorenz u. M. (1939), eine photometrische Ascorbinsäurebestimmung auf unter Verwendung des α,α'-Bipyridylkomplexes.
Koenig u. M. (1943), verwendeten Ferrizyanid-Sulfat zur spektrophotometrischen Ascorbinsäurebestimmung.

Bei volumetrischen Bestimmungen verwendet Saveleva (1946) NH_4SCN als Indikator und Khomutova (1947) KJ-Stärke.

Nach Sullivan u. M. (1955) stören Reduktone, Reduktinsäure und Glutathion bei Verwendung von Phosphorsäure und Bipyridin die Titration der Ascorbinsäure nicht.

Eisen III-cyanid

Die Reduktion von Eisen III-cyanid wurde von Tauber u. M. (1935) zur volumetrischen Ascorbinsäurebestimmung verwendet. Als Indikator dient die Bildung von Berliner Blau (Tauber u. M. 1935) oder der mit Ammonmolybdat entstehende braune Niederschlag (Abramov u. M. 1956). Zystein, Glutathion und Pyrogallol stören (Tauber u. M. 1935).

Kupfersulfat

Ascorbinsäure gibt mit Kupfersulfat und Ammonrhodanid einen weißen Niederschlag. Weiterer Zusatz von Ammonrhodanid gibt Grünfärbung (Pittarelli 1936).

Quecksilber II-chlorid

Ascorbinsäure gibt mit Quecksilber II-chlorid einen Niederschlag von Quecksilber I-chlorid. Diese Reaktion nützte Rosenthaler (1939) zur gravimetrischen Ascorbinsäurebestimmung aus.

Gold III-chlorid

Ascorbinsäure reduziert Gold III-chlorid. Diese Reaktion verwendete Emmerie (1934 b) zum Nachweis von Ascorbinsäure.

Cerimetrie

Die Cerimetrie liefert bei der Ascorbinsäurebestimmung unter Verwendung von Ferroin als Indikator nur ungenaue Werte (Leonhard u. M. 1941).

Uranylazetat

Mit Ascorbinsäure entsteht ein brauner Niederschlag. Die Reaktion wurde zum Nachweis verwendet und zur Unterscheidung von Isoascorbinsäure (Emmerie 1934 b).

Ammonmolybdat (MR)
Durch Reduktion entsteht Blaufärbung. Ammonmolybdat wurde als Sprühreagens für Papierchromatogramme verwendet (Heimann u. M. 1951). Tannin, Rutin, Quercetin und Kojisäure geben gelbe Flecken.

Natriumwolframat
Durch Reduktion entsteht Blaufärbung. Die Reaktion wurde für die kolorimetrische Ascorbinsäurebestimmung verwendet (Fujita u. M. 1936). Phenole und Dihydroxyverbindungen geben die Reaktion ebenfalls.

Phosphormolybdänsäure
Bei Reduktion durch Ascorbinsäure entsteht eine Blaufärbung.

Phosphorwolframsäure
Ascorbinsäure bewirkt Blaufärbung der Phosphorwolframsäure. Die Reaktion wurde zur kolorimetrischen Bestimmung verwendet (Vonesch u. M. 1940).

Arsenwolframmolybdänsäure, Arsenwolframsäure
Ascorbinsäure bewirkt Blaufärbung (Vonesch u. M. 1940).

Molybdänphosphorwolframsäure
Mit Ascorbinsäure entsteht eine Violettfärbung. Die Reaktion wurde zur kolorimetrischen Ascorbinsäurebestimmung verwendet (Bezsonoff 1936).

Weygand-Reagens (WR)
Mit Ascorbinsäure reagiert Titan III-chlorid in Verbindung mit Pyridin unter Bildung eines orangefarbenen Komplexes (Weygand u. M. 1952). Das Reagens wird als Sprühmittel für Papierchromatogramme verwendet. Es reagieren Endiole und 1-Enol-3-Ketoverbindungen (Reduktone, Flavonoide).

b) Organische Reagenzien

2.6-Dichlorphenolindophenol (TR)

TR wird durch Ascorbinsäure zur Leukobase reduziert. Diese Reaktion wurde zur volumetrischen Ascorbinsäurebestimmung verwendet (Tillmans 1927). Hierauf beruht die am meisten verwendete Vitamin C-Bestimmungsmethode. Kolorimetrische Methoden verwendeten Björnsson u. M. (1944).

Der Endpunkt der Titration wurde kolorimetrisch (Ott 1938), photoelektrometrisch (Evelyn 1936) und potentiometrisch (Harris u. M. 1942) bestimmt.

Das Redoxpotential beträgt + 0.[illegible] V (Heimann u. M. 1953). Außer Ascorbinsäure reduzieren TR folgende Stoffe:

Sulfhydrilverbindungen wie Glutathion und Zystein (Emmerie 1934 a); Gerbstoffe; Reduktone (Nelson u. M. 1939); Reduktinsäure (Reichstein u. M. 1934); Eisen-II (Basr u. M. 1939); Zinn-II; Schweflige Säure; Thiosulfat (Eckelen 1934); Juglon (Heimann u. M. 1953); Quercetin; reduzierte Nicotinsäurederivate, reduziertes Riboflavin (Woessner u. M. 1938); Pyridinverbindungen (Gannon u. M. 1938); Melanoidine (Enders 1943).

Zur Erkennung des Umschlagpunktes bei gefärbten Pflanzenauszügen wurde nichtverbrauchtes Reagens mit Nitrobenzol (Siebert 1931) oder Xylol (Bukatsch 1939) ausgezogen.

Kakothelin (K)

Rosenthaler (1938) wies Ascorbinsäure durch die mit K entstehende Violettfärbung nach.

Tegethoff (1953) verwendet K als Sprühreagens für Papierchromatogramme.

Methylenblau

Die Entfärbung von Methylenblau (Martini u. M. 1934) durch Ascorbinsäure wurde zur volumetrischen Bestimmung verwendet. Die Reaktion ist nicht spezifisch für Ascorbinsäure (Tulchinskaya u. M. 1941), Flavonoide stören.

Oxazinfarbstoff

Melville u. M. (1934) bestimmten Ascorbinsäure kolorimetrisch durch Entfärbung von Gallocyaninmethylester. Die Reaktion ist jedoch nicht spezifisch für Ascorbinsäure.

Tetrazoliumsalz

Padr u. M. (1955) verwendeten Tetrazoliumsalze zur Sichtbarmachung von Ascorbinsäure auf Papierchromatogrammen. Die Reaktion ist nicht spezifisch für Ascorbinsäure.

1.2-Naphtochinonsulfonat

Nach Barakat u. M. (1955) wird Ascorbinsäure quantitativ durch 1.2-Naphtochinonsulfonat oxydiert. Die Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung verwendet.

peri-Naphtindantrionhydrat

peri-Naphtindantrionhydrat wird durch Ascorbinsäure zu einer roten Verbindung reduziert. Spektrophotometrische Absorptionsmessung läßt sich zur quantitativen Bestimmung verwenden (Elridi u. M. 1950).

p-Sulfoamido-phenyldiazoniumchlorid

Skudi u. M. (1938) verwendeten die Reduktion von diazotiertem Sulfanilamid zur kolorimetrischen Ascorbinsäurebestimmung. Hydrochinone und Reduktone stören.

4-Methoxy-2-nitrophenyldiazoniumchlorid

Diazotiertes 4-Methoxy-2-nitranilin gibt mit Ascorbinsäure eine blaue Färbung. Diese wird kolorimetrisch bestimmt (Schmall u. M. 1953). Reduktone und Reduktinsäure stören.

p-Sulfophenylhydrazin

p-Sulfophenylhydrazin bildet bei der Reduktion durch Ascorbinsäure gelbes Tartrazin. Baraud (1951) verwendete die Reaktion zur photometrischen Bestimmung der Ascorbinsäure. Diese läßt sich auf Grund verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit von Triosereduktion unterscheiden.

3.4-Dinitrobenzoesäure

3.4-Dinitrobenzoesäure gibt mit Ascorbinsäure eine gefärbte Verbindung, die zur kolorimetrischen Ascorbinsäurebestimmung dient.

Pikrinsäure

Pikrinsäure wird durch Ascorbinsäure zu Pikramsäure reduziert (Bacco 1953). Die Reaktion wurde zur kolorimetrischen Ascorbinsäurebestimmung verwendet.

Thionin

Thionin wird durch Ascorbinsäure reduziert. Charonnat u. M. (1958) bestimmten mit dieser Reaktion Ascorbinsäure durch Farbvergleich.

Furfural

Ascorbinsäure 2.4-Dinitro-phenylosazon gibt mit HCl beim Erhitzen Furfural. Dieses wird mit Anilinphthalat nachgewiesen (Roe 1938).

Nach Graaf u. M. (1938) sind mit der Furfuralmethode keine reproduzierbaren Werte erhältlich.

2.4-Dinitrophenylhydrazin

Roe u. M. (1942) oxydieren Ascorbinsäure quantitativ zu Dehydroascorbinsäure. Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon derselben gibt mit Schwefelsäure eine Rotfärbung, welche kolorimetrisch bestimmt wird. Die Methode soll weitgehend spezifisch sein und wird häufig verwendet.

c) Physikalische Methoden

Spektroskopie

Ascorbinsäure besitzt ein charakteristisches Maximum bei 265 mμ in wässriger Lösung. Es ist vom Lösungsmittel und vom p_H-Wert abhängig. Mit abnehmendem p_H wandert die Bande nach kürzeren Wellenlängen. Vor und nach der Oxydation des Vitamins wird die Extinktion gemessen (Robertson 1934).

Polarimetrie

Schmitt (1947) und Nebbia (1958) bestimmten Ascorbinsäure polarimetrisch. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Titrationsmethoden.

Fluorometrie

Loewenstein (1940) bestimmt Ascorbinsäure mit dem Fluorophotometer. Nach Loewenstein läßt sich die fluoreszierende Eigenschaft der Ascorbinsäure zur photometrischen Bestimmung verwenden.

Ogawa (1953) verwendete das Kondensationsprodukt von Dehydroascorbinsäure und o-Phenylendiamin zur fluorometrischen Vitamin C-Bestimmung. Redukton stört nur in geringem Maße.

Polarographie

Schwarz (1939) arbeitete eine polarographische Bestimmungsmethode für Ascorbinsäure aus, die gute Ergebnisse liefert.

Papierchromatographie

Als Laufmittel wurden verwendet:
n-Butanol/Eisessig/Wasser (BEW) 4:1:5 (obere Phase), (Mapson u. M. 1949)
n-Butanol/Wasser/Oxalsäure
Phenol/Oxalsäure } (Chen u. M. 1953)

d) Biologische Methoden

(Key u. M. 1931) Meerschweinchen erhalten eine skorbuterzeugende Diät. Es wird entweder das Substanzminimum festgestellt, das Skorbut verhütet, oder das Minimum, das Skorbut heilt.

Nach Hewston u. M. (1951) ist die biologische die einzig spezifische Methode.

Mangel an Vitamin P ruft ebenfalls Skorbut hervor (Kosch 1939).

e) Methoden zur Stabilisierung der Ascorbinsäure

Um die Ascorbinsäure während der Bestimmung vor Autoxydation zu schützen, wurden folgende Extraktionsmittel verwendet:

Essigsäure (Strohecker u. M. 1936)
(Dewjatnin u. M. 1935)

Trichloressigsäure (Birch u. M. 1933)
(Martini u. M. 1934)

Metaphosphorsäure (Woessner u. M. 1939)
(Bukatsch 1939)

Oxalsäure (Willberg 1938)

Schwefelsäure (Ott 1941)

Phosphorsäure (Ott 1941)

Sulfosalizylsäure (Quensel u. M. 1935)

Reduktion des Pflanzenextraktes mit H_2S (Ott 1941)

Die beste Schutzwirkung soll durch Metaphosphorsäure mit einem geringen Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure zu erzielen sein.

f) Methoden zur Beseitigung störender Substanzen

1. Trennung auf Grund verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit.

Sommer (1956) bestimmte Ascorbinsäure neben anderen reduzierenden Verbindungen auf Grund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit mit TR unter Verwendung eines photoelektrischen Registriergerätes.

Baraud (1951) bestimmte Ascorbinsäure neben Redukton mit der Tartrazinreaktion auf Grund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit.

2. Trennung auf Grund verschiedener Löslichkeit.

Trioseredukton läßt sich mit peroxydfreiem Äther ausschütteln, ohne daß Verluste von Ascorbinsäure auftreten (Krijt 1942).

3. Selektive Oxydation der Ascorbinsäure mit Fermenten.

Es wird der Gehalt an reduzierenden Substanzen vor und nach der Einwirkung von Ascorbinsäureoxydase bestimmt (Kratinova 1939).

Nach Snow u. M. (1943) wurde Redukton und Reduktinsäure ebenfalls durch das Ferment oxydiert.

Nach Krijt (1942) ist keine Trennung von Glucoredukton durch Ferment möglich.

Auch andere Substanzen werden nach Ebihara (1939) oxydiert.

4. Selektive Oxydation mit Kupfer.
Ott (1941) oxydierte Ascorbinsäure mit Kupfersalzen und bestimmte den Reduktionswert vor und nach der Oxydation. Nach Sabalitschka (1947) bietet diese Methode keine Möglichkeit zur Abtrennung von Reduktonen.

5. Trennung durch Vorfällung.
Bei der TR-Titration störende Substanzen wurden abgetrennt durch Vorfällungen mit Zink (Khomutova 1947), Barium (Khomutova 1947), Calcium (Kolesnik 1938), Blei (Dewjatnin u. M. 1935), Quecksilber (Emmerie u. M. 1936). Durch Quecksilberazetat werden Farbstoffe, Tannin, Zystein und Glutathion ausgefällt. Die Ascorbinsäure wird bei der Quecksilberfällung jedoch oxydiert und muß nachfolgend mit H_2S reduziert werden.

Nach Kuhn u. M. (1942) werden durch diese Methoden jedoch nicht alle reduzierenden Substanzen abgetrennt.

6. Trennung durch Titration im sauren Medium.
Es wurde versucht, bei der Titration mit TR genauere Ascorbinsäurewerte durch Einhalten eines bestimmten p_H-Wertes zu erhalten.

Nach Ott (1941) reagiert Zystein in 2 %iger Metaphosphorsäure nicht mit TR.

In 20 %iger Salzsäure wird Trioseredukton von TR reduziert, Ascorbinsäure dagegen nicht (Levy 1943). Eine Titration mit Eisen III-chlorid bei p_H = 1 bis 2 soll spezifisch sein gegenüber Sulfhydrylgruppen und Trioseredukton (Sullivan 1953).

7. Trennung durch Formaldehydkondensation.
Bei einem p_H-Wert von 2.0 wird Ascorbinsäure mit 8 %igem Formaldehyd rasch kondensiert, Redukton dagegen nur langsam. Hierauf beruht eine oft verwendete Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure (Lugg 1942).

3. Vorkommen von Ascorbinsäure in Pflanzen

Bei den sehr zahlreichen Bestimmungen von Pflanzen wurde festgestellt, daß der Ascorbinsäuregehalt hinsichtlich Art, Standort, Jahres- und sogar Tageszeit mehr oder minder starken Schwankungen unterworfen ist. Es ist deshalb kaum möglich, einzelne Methoden miteinander zu vergleichen, wenn das Material nicht von derselben Pflanze zur selben Zeit entnommen wurde.

Aus diesen Gründen läßt sich bei einer Diskrepanz etwa der biologischen und der Titrationswerte kein Schluß auf das Vorliegen von gebundener Ascorbinsäure bzw. Reduktonen ziehen. Die Titrationen werden nur mit TR durchgeführt. Sie liefern genauere Ergebnisse als die biologischen Methoden.

Lassen sich papierchromatographisch außer Ascorbinsäure in der betreffenden Pflanze keine anderen stark reduzierenden Substanzen nachweisen, so dürfen die TR-Werte als zuverlässig gelten.

Abies grandis			
Bukatsch 1943	Blätter	147 mg %	MP,TR
Abies concolor			
Bukatsch 1943	Blätter	170 mg %	MP,TR
Abies pectinata			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (4)	224 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Acer campestre			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	110 mg %	ES,TR
Achillea millefolium			
Günther 1952	Blätter (4)	58 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Aesculus hippocastanum			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (5)	147 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Agrimonia eupatoria			
Günther 1952	Blätter (10)	146 mg %	HCl,MP,TR
Algen			
Moldtmann 1939	Spirogyra(10)	30 mg %	ES,TR
	Chara fragilis (4)	8 mg %	ES,TR
Allium schoenoprasum			
Günther 1952	Blätter (8)	155 mg %	HCl,MP,CuOx
Klein 1933	Blätter (9)	210 mg %	TR
		150 mg %	BioT
Allium porrum			
Günther 1952	Blätter (9)	114 mg %	HCl,MP,CuOx
Althaea officinalis			
Günther 1952	Blätter (8)	125 mg %	HCl,MP,TR

Leucosia canescens			
Molisch 1933	Blatter (4)	73 mg %	Ca,Fe
Leucosia glabrifolia			
Gortner 1932	Blatter (7)	190 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Lepidium sativum			
Gortner 1932	Blatter (6)	201 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Lactuca sativa capitata			
Gortner 1932	Blatter (2)	116 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Lycopersicum esculentum			
Gortner 1932	Blatter (7)	137 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Klein 1933	Gelierte	20 mg %	Fe
		30 mg %	Eisen
Spinacia oleracea			
Gortner 1932	Blatter (5)	91 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Artemisia vulgaris			
Gortner 1932	Blatter (5)	73 mg %	HCl,MF,CaOx,Fe
Urtica dioica			
Heyrovsky u. M. 1925	Extrakt	600 mg %	
Urtica			
Mille u. M. 1943	Spuren	24 mg %	
Klein 1933	Spuren	20 mg %	Fe
Beta vulgaris			
Mille u. M. 1943	Rüben	19 mg %	
Klein 1933	Rote Rüben	11 mg %	Fe
		30 mg %	Eisen
Lamium album			
Klein 1933	Medizinisch	350 mg %	Fe
		300 mg %	Eisen

Betulus alba			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	262 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	260 mg %	MP,TR
Bidens tripartitus			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	134 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Borrago officinalis			
Moldtmann 1939	Blätter (6)	21 mg %	ES,TR
Günther 1952	Blätter (7)	43 mg %	HCl,MP,CuOc,TR
Brassica napus			
Klein 1933	Kohlrübe	100 mg %	TR
		50 mg %	BioT
Brassica oleracea acephala			
Klein 1933	Blätter	350 mg %	TR
		225 mg %	BioT
Scheunert 1956	Blätter	164 mg %	TR
			BioT
Brassica oleracea botrytis			
Mills u. M. 1949	Blumenkohl	79 mg %	
Brassica oleracea capitata			
Mills u. M. 1949	Weißkohl	42 mg %	
Klein 1933	Weißkohl	100 mg %	TR
		50 mg %	BioT
Scheunert 1956	Blätter	60 mg %	TR
		35 mg %	BioT
Brassica oleracea gemmifera			
Scheunert 1956	Rosenkohl	125 mg %	TR
		88 mg %	BioT
Klein 1933	Rosenkohl	350 mg %	TR
		150 mg %	BioT

Brassica oleracea gongylodes			
Klein 1933	Blätter	430 mg %	TR
		300 mg %	BioT
Scheunert 1956	Kohlrabi	108 mg %	TR
		70 mg %	BioT
Calendula officinalis			
Günther 1952	Blätter (7)	40 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Caltha palustris			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	13 mg %	ES,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (5)	120 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (5)	109 mg %	MP,TR
Cantharellus cibarius			
Klein 1933	Thallus	70 mg %	TR
Carum carvi			
Günther 1952	Blätter (4)	72 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Chelidonium majus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	123 mg %	ES,TR
Günther 1952	Blätter (4)	120 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Chenopodium ambrosioides			
Günther 1952	Blätter (9)	250 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Chrysanthemum vulgare			
Günther 1952	Blätter (5)	47 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Cichorium intybus			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	12 mg %	ES,TR

Citrus aurantium				
Mills u. M. 1949	Früchte	41.3	mg %	
Schwarz 1939	Früchte	41	mg %	Polarographisch
Klein 1933	Früchte	170	mg %	TR
		300	mg %	BioT
Citrus limonum				
Ruhland 1958	Früchte	50	mg %	
Mills u. M. 1949	Früchte	50.7	mg %	
Schwarz 1939	Früchte	87	mg %	Polarographisch
Klein 1933	Früchte	150	mg %	TR
		300	mg %	BioT
Cnicus benedictus				
Günther 1952	Blätter (8)	52	mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Cochlearia officinalis				
Günther 1952	Blätter (8)	281	mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Cochlearia armoracea				
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	454	mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1958	Blätter (7)	595	mg %	MP,TR
Convallaria majalis				
Moldtmann 1939	Blätter (7)	130	mg %	ES,TR
Merck 1935	Blätter	44	mg/100 ml	
Crataegus monogyna				
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	232	mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (8)	176	mg %	MP,TR
Crataegus oxycantha				
Scheunert u. M. 1952	Blätter (5)	166	mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Cucumis sativus				
Klein 1933	Gurken	30	mg %	TR
		20	mg %	BioT

Cydonia oblonga			
Klein 1933	Früchte	45 mg %	TR
		15 mg %	BioT
Cypripedium calceolus			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	120 mg %	ES,TR
Dahlia variabilis			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	30 mg %	ES,TR
Datura stramonium			
Günther 1952	Blätter (8)	136 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Daucus carota			
Klein 1933	Mohrrüben	20 mg %	TR
		30 mg %	BioT
Scheunert 1956	Mohrrüben	4 mg %	TR
		3 mg %	BioT
Digitalis lanata			
Günther 1952	Blätter (8)	161 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Digitalis purpurea			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	23 mg %	ES,TR
Günther 1952	Blätter (5)	114 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Dryopteris filix-mas			
Moldtmann 1939	Blätter (10)	40 mg %	ES,TR
Echinacea purpurea			
Günther 1952	Blätter (5)	47 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Equisetum arvense			
Moldtmann 1939	Triebe (4)	15 mg %	ES,TR
Scheunert u. M. 1952	Triebe (5)	64 mg %	HCl,MP,CuOx,TR

Equisetum limosum			
Moldtmann 1939	Blätter (4)	10 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Euphorbia palustris			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	167 mg %	ES,TR
Euphorbia salicifolia			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	250 mg %	ES,TR
Fagus silvatica			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	147 mg %	ES,TR
Foeniculum vulgare			
Günther 1952	Blätter (9)	173 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	124 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (8)	44 mg %	MP,TR
Forsythia intermedia			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (4)	148 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (4)	393 mg %	MP,TR
Fragaria vesca			
Ruhland 1958	Früchte	100 mg %	
Günther 1952	Blätter (7)	213 mg %	HCl,MP,TR
Schwarz 1939	Früchte	35 mg %	Polarographisch
Klein 1933	Früchte	120 mg %	TR
		150 mg %	BioT
Fraxinus excelsior			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	85 mg %	ES,TR
Galega officinalis			
Günther 1952	Blätter (9)	217 mg %	HCl,MP,TR
Gladiolus communis			
Moldtmann 1939	Blätter (8)	360 mg %	ES,TR

Hedera helix			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	20 mg %	ES,TR
Helianthus annuus			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	156 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (3)	47 mg %	MP,TR
Hippophae rhamnoides			
Ruhland 1958	Früchte	400 mg %	
Stocker 1948	Früchte	1300 mg %	MP,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	341 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Hyoscyamus niger			
Günther 1952	Blätter (7)	126 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Inula helenium			
Günther 1952	Blätter (7)	37 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Iris germanica			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	350 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (6)	337 mg %	MP,TR
Iris lutescens			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	196 mg %	ES,TR
Iris pseudacorus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	75 mg %	ES,TR
Merck 1935	Blätter	250 mg/100 ml	
Iris sambucina			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	247 mg %	ES, TR
Iris squalens			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	330 mg %	ES,TR
Isatis tinctoria			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	113 mg %	ES, TR

Juglans regia			
Günther 1952	Blätter (6)	610 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Klose 1958	Grüne Früchte	1000 mg %	
Lactuca virosa			
Moldtmann 1939	Blätter (6)	43 mg %	ES,TR
Lactuca sativa			
Klein 1933	Blätter	50 mg %	TR
		45 mg %	BioT
Scheunert 1956	Blätter	19 mg %	TR
		12 mg %	BioT
Lamium album			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	100 mg %	ES,TR
Larix europaea			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	120 mg %	ES,TR
Lavandula officinalis			
Günther 1952	Blätter (5)	21 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Leonurus cardiaca			
Günther 1952	Blätter (5)	60 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Lepidium sativum			
Günther 1952	Blätter (11)	228 mg %	HCl,MP,TR
Levisticum officinale			
Günther 1952	Blätter (7)	147 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	187 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (8)	44 mg %	MP,TR
Lilium candidum			
Moldtmann 1939	Blätter (6)	100 mg %	ES,TR

Majorana hortensis			
Günther 1952	Blätter (7)	43 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Malus mitis			
Ruhland 1958	Früchte	30 mg %	
Mills u. M. 1949	Früchte	3 mg %	
Klein 1933	Früchte	30 mg %	TR
		18 mg %	BioT
Malva alcea			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	156 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Malva silvestris			
Günther 1952	Blätter (5)	85 mg %	HCl,MP,TR
Marchantia polymorpha			
Moldtmann 1939	Blätter (4)	30 mg %	ES,TR
Marrubium vulgare			
Günther 1952	Blätter (7)	33 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Matricaria chamomilla			
Günther 1952	Blätter (7)	48 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Melissa officinalis			
Günther 1952	Blätter (8)	59 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Mentha piperita			
Günther 1952	Blätter (6)	51 mg %	HCl,CuOx,MP,TR
Narcissus poeticus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	60 mg %	ES,TR
Nicotiana spez.			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	3 mg %	ES,TR

Nigella sativa			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	271 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	487 mg %	MP,CuOx,TR
Nymphaea alba			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	48 mg %	ES,TR
Ocimum basilicum			
Günther 1952	Blätter (8)	23 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Oenothera biennis			
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	184 mg %	MP,TR
Oenothera muriata			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (6)	224 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Ononis spinosa			
Günther 1952	Blätter (7)	72 mg %	HCl,MP,TR
Origanum vulgare			
Günther 1952	Blätter (7)	60 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Papaver rhoeas			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	97 mg %	ES,TR
Papaver somniferum			
Günther 1952	Blätter (6)	86 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Petroselinum crispum			
Günther 1952	Blätter (9)	344 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Mills u. M. 1949	Blätter	276 mg %	
Klein 1933	Blätter	700 mg %	TR
		300 mg %	BioT
Petroselinum sativum			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	407 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	361 mg %	MP,TR

Phaseolus vulgaris			
Mills u. M. 1949	Grüne Blätter	17 mg %	
Klein 1933	Bohnen	50 mg %	TR
		25 mg %	BioT
Phragmites communis			
Moldtmann 1939	Blätter (8)	33 mg %	ES,TR
Merck 1935	Blätter	27 mg/100 ml	
Picea excelsa			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	63 mg %	ES,TR
Bukatsch 1943	Blätter	215 mg %	MP,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (5)	109 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (4)	176 mg %	MP,TR
Picea nigra			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	50 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Picea pungens			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (4)	141 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Pimpinella saxifraga			
Scheunert u. M.	Blätter (7)	279 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (8)	92 mg %	MP,TR
Pinus silvestris			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	70 mg %	ES,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (4)	188 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	85 mg %	MP,TR
Pisum sativum			
Mills u. M. 1949	Erbsen	22 mg %	
Klein 1933	Erbsen	105 mg %	TR
		50 mg %	BioT
Plantago lanceolata			
Günther 1952	Blätter (5)	31 mg %	HCl,MP,CuOx,TR

Polypodium vulgare			
Moldtmann 1939	Blätter (10)	72 mg %	ES,TR
Polytrichum formosum			
Moldtmann 1939	Thallus (5)	20 mg %	ES,TR
Portulaca oleracea			
Günther 1952	Blätter (7)	65 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Potamogeton natans			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	45 mg %	ES,TR
Prunus avium			
Ruhland 1958	Früchte	10 mg %	
Klein 1933	Früchte	15 mg %	TR
		75 mg %	BioT
Prunus domestica			
Ruhland 1958	Blätter	5 mg %	
Klein 1933	Früchte	15 mg %	TR
		15 mg %	BioT
Prunus persica			
Klein 1933	Früchte	30 mg %	TR
		25 mg %	BioT
Prunus triloba			
Scheunert u. M. 1952	Blüten (4)	126 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Pyrus sativa			
Ruhland 1958	Früchte	5 mg %	
Klein 1933	Früchte	9 mg %	TR
		15 mg %	BioT
Ranunculus bulbosus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	98 mg %	ES,TR
Raphanus sativus			
Klein 1933	Rettich	90 mg %	TR
		30 mg %	BioT

Rhamnus cathartica			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	854 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (9)	903 mg %	MP,TR
Rheum palmatum			
Günther 1952	Blätter (10)	221 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Rheum spez.			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	140 mg %	ES,TR
Ribes nigrum			
Ruhland 1958	Früchte	200 mg %	
Klein 1933	Früchte	225 mg %	TR
		300 mg %	BioT
Ribes spicatum			
Ruhland 1958	Früchte	50 mg %	
Schwarz 1939	Früchte	32 mg %	Polarographisch
Klein 1933	Früchte	90 mg %	TR
		45 mg %	BioT
Robinia pseudacacia			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	122 mg %	ES, TR
Rosa canina			
Tegethoff 1953	Früchte	qualitativ	PCh
Schröderheim 1941	Früchte	1000 mg %	
Günther 1952	Blätter (6)	248 mg %	HCl,MP,TR
Klein 1933	Früchte ge-	1000 mg %	TR
	trocknet	150 mg %	BioT
Rubus chamaemorus			
Ruhland 1958	Früchte	100 mg %	
Rubus idaeus			
Ruhland 1958	Früchte	50 mg %	
Günther 1952	Blätter (6)	373 mg %	HCl,MP,TR
Schwarz 1939	Früchte	42 mg %	Polarographisch
Klein 1933	Früchte	50 mg %	TR
		75 mg %	BioT

Rubus spez.			
Günther 1952	Blätter (6)	195 mg %	HCl,MP,TR
Rumex acutus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	86 mg %	ES,TR
Merck 1935	Blätter	127 mg /100 ml	
Rumex alpinus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	216 mg %	ES,TR
Rumex scutatus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	47 mg %	ES,TR
Ruta graveolens			
Günther 1952	Blätter (5)	304 mg %	HCl,MP,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	479 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	281 mg %	MP,TR
Salix caprea			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	180 mg %	ES,TR
Salvia officinalis			
Günther 1952	Blätter (8)	88 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Salvia sclarea			
Günther 1952	Blätter (8)	10 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Sambucus nigra			
Günther 1952	Blätter (4)	220 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	204 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (6)	232 mg %	MP,TR
Klein 1933	Früchte	150 mg %	TR
		15 mg %	BioT

Sanguisorba minor			
Günther 1952	Blätter (5)	250 mg %	HCl,MP,TR
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	209 mg %	HCl,MP,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	188 mg %	MP,TR
Saponaria officinalis			
Günther 1952	Blätter (10)	303 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Satureja montana			
Günther 1952	Blätter (7)	85 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Scolopendrium vulgare			
Moldtmann 1939	Blätter (10)	36 mg %	ES, TR
Scrophularia nodosa			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	194 mg %	ES,TR
Günther 1952	Blätter (7)	237 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Sedum album			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	76 mg %	ES,TR
Sempervivum tectorum			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	21 mg %	ES,TR
Silybum marianum			
Günther 1952	Blätter (7)	30 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Solanum dulcamara			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	154 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (8)	8 mg %	MP,TR
Solanum lycopersicum			
Ruhland 1958	Früchte	30 mg %	
Mills u. M. 1949	Früchte	6 mg %	
Klein 1933	Früchte	100 mg %	TR
		30 mg %	BioT

Solanum tuberosum			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	166 mg %	ES,TR
Mills u. M. 1949	Kartoffeln	30 mg %	
Klein 1933	Kartoffeln	60 mg %	TR
		30 mg %	BioT
Solidagum canadensis			
Günther 1952	Blätter (4)	77 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Sphagnum			
Moldtmann 1939	Thallus (5)	10 mg %	ES,TR
Spinacea oleracea			
Mills u. M. 1949	Blätter	26 mg %	
Klein 1933	Blätter	90 mg %	TR
		25 mg %	BioT
Scheunert 1956	Blätter	72 mg %	TR
		70 mg %	BioT
Symphoricarpus racemosus			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	88 mg %	ES,TR
Syringa vulgaris			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (5)	113 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (4)	84 mg %	MP,TR
Taraxacum officinale			
Günther 1952	Blätter (4)	52 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Taxus baccata			
Moldtmann 1939	Blätter (7)	100 mg %	ES,TR
Bukatsch 1943	Blätter	174 mg %	MP,TR
Teucricum chamaedrys			
Günther 1952	Blätter (7)	56 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Thymus vulgaris			
Günther 1952	Blätter (9)	50 mg %	HCl,MP,CuOx,TR

Thypha angustifolia			
Moldtmann 1939	Blätter (8)	84 mg %	ES,TR
Tilia platyphyllos			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	95 mg %	ES,TR
Trifolium pratense			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	54 mg %	ES,TR
Trifolium procumbus			
Moldtmann 1939	Blätter (5)	114 mg %	ES,TR
Tropaeolum majus			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (8)	301 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Seybold u. M. 1948	Blätter (7)	196 mg %	MP,TR
Urtica dioica			
Moldtmann 1939	Blätter (6)	34 mg %	ES,TR
Vaccinium myrtillum			
Ruhland 1958	Blätter	10 mg %	
Klein 1933	Früchte	30 mg %	TR
		15 mg %	BioT
Vaccinium vitis-idaea			
Ruhland 1958	Früchte	10 mg %	
Klein 1933	Früchte	45 mg %	TR
		15 mg %	BioT
Valeriana officinalis			
Günther 1952	Blätter (5)	125 mg %	HCl,MP,CuOx,Th
Valerianella locusta			
Klein 1933	Blätter	75 mg %	TR
		60 mg %	BioT

Verbascum thapsiforme			
Moldtmann 1939	Blätter (10)	20 mg %	ES,TR
Günther 1952	Blätter (8)	110 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Viburnum opulus			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	40 mg %	ES,TR
Viola odorata			
Günther 1952	Blätter (4)	254 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Viola tricolor			
Günther 1952	Blätter (7)	266 mg %	HCl,MP,CuOx,TR
Viscum album			
Moldtmann 1939	Blätter (9)	64 mg %	ES,TR
Vitis vinifera			
Scheunert u. M. 1952	Blätter (7)	144 mg %	HCl,MP,CuOx,TR

4. In Pflanzen vermutetes Vorkommen von Reduktonen außer Ascorbinsäure

Bakterien

Bakterien bilden Trioseredukton als Zwischenprodukt (Euler u. M. 1957).

Calotropis procera

Calotropis procera enthält ein Herzgift, das als Bestandteil Methylreduktinsäure aufweist (Hesse u. M. 1936).

Glaucium luteum

Der Sproß der Pflanze enthält Dioxymaleinsäure (Karrer 1958).

Juglans regia

Damanski u. M. (1959) bestimmten den "Reduktongehalt" von Blütenknospen. Es werden jedoch keine näheren Angaben über die chemische Natur des "Reduktons" gemacht; es handelt sich lediglich um reduzierende Substanzen.

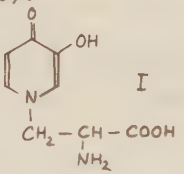
Wokes u. M. (1948) fanden in Walnüssen "scheinbares Vitamin C", welches stark reduzierend wirkte, aber keine antiskorbutischen Eigenschaften besaß. 1949 stellte Wokes fest, daß es sich beim scheinbaren Vitamin C wahrscheinlich um Hydrojuglon handelt, das schon früher in Juglans regia festgestellt wurde.

Mimosa pudica

Aus dem Preßsaft der Blätter lassen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zwei TR reduzierende Zonen abtrennen, papierchromatographische Trennung ergibt eine größere Anzahl von Substanzen, die mit Weygand-Reagens positiv reagieren (Hesse u. M. 1957).

Im Kochsaft der Mimosen sind Substanzen mit Reduktoncharakter: reversible Oxydierbarkeit, Fällbarkeit mit Bleiessig, Löslichkeit in verdünntem Alkohol, Bildung von löslichen Bariumsalzen (Hesse 1939).

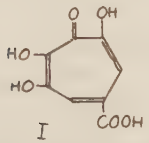
Das aus Mimosa pudica isolierte Mimosin (I) (Renz 1936) wirkt nicht reduzierend, obwohl es eine reduktonähnliche Struktur besitzt (Wibaut 1946).



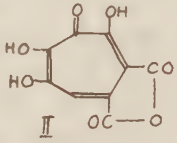
I

Penicillium puberulum

Aus Penicillium wurden die Reduktone Puberulsäure (I) und Puberulonsäure (II) isoliert (Karrer 1958).



I



II

Rhododendron ponticum

In den Blättern wurde eine Huminsäure gefunden, die TR reduziert (Raudnitz 1957).

Vitis vinifera

Damanski u. M. (1955) geben den Gehalt von "Reduktonen" in Weinblättern an. Da dieselben nur durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt wurden, ist anzunehmen, daß die Verfasser unter "Reduktonen" lediglich reduzierende Substanzen verstehen.

5. In Pflanzenprodukten vermutetes Vorkommen von Reduktonen außer Ascorbinsäure

Es ist vielfach über das Vorkommen von Reduktonen in verarbeiteten Pflanzenteilen der Lebensmittelindustrie berichtet worden. Meist dürfte es sich hier um Artefakte handeln. Folgende Entstehungsweisen stark reduzierender Substanzen werden in Betracht gezogen (Wendland 1952):

1. Reduktonbildung durch Erhitzung von Glukose
2. Bildung von Reduktinsäure durch Hydrolyse von Pektin (Reichstein u. M. 1933)
3. Bildung von Melanoidinen aus Zucker und Eiweiß
4. Bildung reduzierender Substanzen durch Behandlung mit H_2S (Miller 1947, Smythe u. M. 1942).

Bier

Bier enthält nach Wokes u. M. (1943) scheinbares Vitamin C. TR reagiert mit Bier (Hartong 1948).

Brassia oleracea

In getrocknetem Kohl sollen Reduktone enthalten sein (Mapson 1943). Nachdem die enthaltene Ascorbinsäure an Formaldehyd gebunden war, reagierte die Lösung noch mit TR.

Brot

Brotkrusten und Zwieback enthalten nach Krijt (1942) Reduktone, die sich mit Äther ausschütteln lassen und TR reduzieren.

Fruchtsirup

Fruchtsirup enthält nach Wokes u. M. (1943) scheinbares Vitamin C. Pollard u. M. (1944) sprechen von einem Reduktongehalt des Fruchtsirups.

Nach Bogdanski (1957) enthalten Fruchtsäfte außer Ascorbinsäure noch viele andere reduzierende Verbindungen.

Getreide

In gekeimtem Getreidesamen, der mit 1-2 %iger HCl erhitzt wurde, findet man Substanzen, die TR reduzieren, aber nicht Ascorbinsäure sind (Wokes u. M. 1943).

Kaffee

Röstkaffee enthält 70-90 mg % scheinbare Ascorbinsäure (Kuhn u. M. 1938).

Nach Krijt (1942) enthält Kaffee Reduktone, die sich mit Äther ausschütteln lassen und TR reduzieren.

Kakao

Kakao enthält nach Krijt (1942) Reduktone, die sich mit Äther ausschütteln lassen und TR reduzieren.

Nach Wokes u. M. (1943) enthält Kakao scheinbares Vitamin C.

Malzextrakt

Malzextrakt enthält nach Wokes u. M. (1943) scheinbares Vitamin C.

Solanum tuberosum

Kartoffeln zeigen beim Trocknen ein Ansteigen der Reduktionswirkung gegenüber TR (Kröner u. M. 1941).

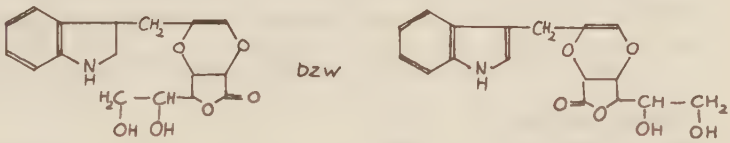
Spinacea oleracea

Hewston u. M. (1951) stellten im Spinat Reduktone fest. Im biologischen Test erwies sich der Vitamin C-Gehalt höher als im chemischen Test nach Abzug der Reduktonwerte. Vitamin C wurde mittels der Formaldehyd-Methode bestimmt.

6. Gebundene Ascorbinsäure

Das Vorkommen von gebundener Ascorbinsäure in Pflanzen wurde häufig vermutet, weil man in den Pflanzenauszügen nach Säurebehandlung höhere Reduktionswerte fand. Manche Autoren führten diese Befunde auf fehlerhafte Analysenmethoden oder auf die Zerstörung oxydierender Fermente zurück. Prochazka u. M. (1957) isolierten aus Kohlarten eine Substanz, die sie Ascorbigen nennen und für eine gebundene Form der Ascorbinsäure halten.

Prochazka u. M. (1957) schlagen als Formel für Ascorbigen vor:



Virtanen (1961) hält die Formel von Prochazka für unwahrscheinlich. Er erhielt Ascorbigen durch Erhitzen von 3-Hydroxymethylindol und Ascorbinsäure oder Indol, Formaldehyd und Ascorbinsäure in Wasser.

In folgenden Pflanzenarten wurde das Vorkommen von gebundener Ascorbinsäure vermutet:

Beta vulgaris

Nach dem Kochen des Pflanzenextraktes steigt der Reduktionswert an (Mc Henry u. M. 1934).

Brassica oleracea

Prochazka u. M. (1951) bewiesen das Vorkommen von Ascorbigen in Kohlsaft durch Hydrolyse und Papierchromatographie.

Prochazka u. M. (1958) stellten aus Preßsaft von Kohl durch Gegenstromverteilung "Ascorbigen" kristallisiert her. Summenformel: $C_{17}H_{17}O_7N$.

Malahar u. M. (1958) stellten aus Kohlpreßsaft durch Absorption an A-Kohle, Elution mit Chloroform/Äthanol und Chromatographie an Silicagel mit nachfolgender Chloroform/

Äthanol-Elution reines, nichtkristallines Ascorbigen her, das bei Hydrolyse zu 50 % Ascorbinsäure ergab.

Prochazka u. M. (1956) isolierten aus Kohlkonzentrat durch Gegenstromverteilung Ascorbigen.

Brassica oleracea botrytis

Beim Kochen des Pflanzenextraktes steigt der Reduktionswert (Mc Henry u. M. 1934).

Brassica oleracea gongylodes

Kutacek u. M. (1958) bestimmten den Ascorbigengehalt in Kohlrabi. Es wird eine Beziehung zu den Wuchsstoffen vermutet (s. a. Kutacek u. M. 1957).

Citrus limonum

Die Bildung von 2.4-Dinitrophenylhydrazon mit Ascorbinsäure erfolgt im Zitronensaft langsamer als mit reiner Ascorbinsäurelösung. Gatet (1938) vermutete deshalb das Vorliegen von gebundener Ascorbinsäure.

Nach Shamrai u. M. (1953) sind die Polarogramme von Ascorbinsäure und Zitronensaft verschieden. Auf dem Papier reagiert Ascorbinsäure schneller mit saurer $AgNO_3$-Lösung als Zitronensaft. Verf. vermuten das Vorhandensein eines Citrin-Ascorbinsäure-Komplexes, der gegen Oxydation stabiler als Ascorbinsäure ist.

Wässrige Ascorbinsäurelösung ist weniger oxydationsbeständig als Zitronensaft.

Lens esculenta

Der Ascorbigengehalt der keimenden Samen wurde bestimmt von Banerjee u. M. (1958).

Phaseolus mungo

Der Ascorbigengehalt keimender Samen wurde von Banerjee u. M. (1958) bestimmt.

Phaseolus radiatus

Der Ascorbigengehalt keimender Samen wurde bestimmt von Banerjee u. M. (1958).

Pastinaca sativa

Nach dem Kochen steigt der Reduktionswert an (Mc Henry u. M. 1934).

Pisum sativum

Der Ascorbigengehalt keimender Samen wurde bestimmt von Banerjee u. M. (1958).

Raphanus sativus

Der höchste Ascorbigengehalt wurde in jungen Blättern gefunden (Valenta u. M. 1958).

Solanum tuberosum

Nach dem Kochen von Kartoffeln steigt der Reduktionswert an (Mc Henry u. M. 1934).

Der proteinhaltige Extraktionsrückstand von Kartoffeln reduziert nach der Hydrolyse mit verd. HCl TR (Reedman u. M. 1938). Die an Protein gebundene Ascorbinsäure heilt Skorbut.

Experimenteller Teil

7. Untersuchtes Pflanzenmaterial

Es wurden in der Hauptsache einheimische Pflanzen untersucht, außerdem einige im Handel erhältliche Fruchtsorten und im Treibhaus gezogene Mimosen.

Methoden der Aufarbeitung

I. Das Pflanzenmaterial wurde mit Seesand und etwas Wasser im Mörser zerrieben und zentrifugiert.

II. Das Pflanzenmaterial wurde in Trockeneis eingefroren, pulverisiert, aufgetaut und mit einer Handpresse ausgequetscht.

III. Das Pflanzenmaterial wurde im "Starmix" mit Methanol zermahlen. Der Extrakt wurde anschließend im Rotationsvakuumverdampfer eingeengt.

Chromatographie

Zur Untersuchung der Pflanzenauszüge wurden hauptsächlich folgende chromatographischen Methoden verwendet:

I. Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G im System BEW 4:1:

II. Papierchromatographie im System BEW 4:1:5 obere Phase, aufsteigend.

Identifizierung

Die Chromatogramme wurden mit folgenden Reagenzien besprüht:

MR Molybdän-Reagens (s. S. *102*)
WR Weygand-Reagens (s. S. *101*)
K Kakothelin (s. S. *100*)
Ch p-Benzochinondampf (s. S. *102*)

Als Vergleichssubstanzen wurden Trioseredukton und Ascorbinsäure aufgetragen. Die betreffenden R_f-Werte sind in Klammern beigefügt.

Acer platanoides

Material: Blätter nach der Blüte, Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.69	orange	gelb
0.56	orange	gelb
0.34	orange	gelb
0.26	orange	gelb
0.23	-	blau nach 4 Std
0.12	orange	gelb

Kein Hinweis auf Reduktone

Achillea millefolium

1. Material: Blätter Anfang Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.74	gelb	-
0.40	gelb	-
0.11	gelb	-

2. Material: Blätter während der Blüte, Mitte Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.83	gelb	-	
0.48	gelb	-	(0.47 Ascorbinsäure)
0.32	gelb	-	
0.23	-	blau nach 2 Tagen	
0.08	-	blau nach 2 Tagen	

Kein Hinweis auf Reduktone

Aesculus hippocastanum

Material: Blätter während der Blüte, Ende Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.87	orange	-	
0.72	orange	-	
0.45	orange	-	(0.67 Trioseredukton)
0.29	orange	-	(0.55 Ascorbinsäure)

Kein Hinweis auf Reduktone

Alnus glutinosa

Material: Blätter während der Kätzchenbildung, Ende April
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.73	orange

Kein Hinweis auf Reduktone

Angelica silvestris

1. Material: Blätter im September
Aufarbeitung: Die Blätter wurden 30 min mit Wasser ausgekocht. Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K
0.72	gelb	-
0.49	gelb	violett
	blau nach 1 Std	
0.39	gelb	-
0.13	gelb	-

2. Material: Blätter, September
Aufarbeitung III, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K
0.75	gelb	-
0.51	gelb	violett
	blau nach 1 Std	
0.41	gelb	-

Der Methanolextrakt wurde mit 50 %iger Bleiazetatlösung versetzt, der gelbgrüne Bleiniederschlag mit Wasser gewaschen und mit H_2S zerlegt. Die Mutterlauge wurde eingeengt.

1. Bleifällung (p_H = 5)
Chromatographie II

R_f	MR	K	
0.75	gelb	-	
0.54	gelb	violett	(0.51 Ascorbinsäure)
	blau nach 1 Std		
0.38	gelb	-	
0.15	blau nach 24 Std	-	

Die Mutterlauge der 1. Bleifällung wurde mit NH_3 neutralisiert. Die entstehende 2. gelbe Bleifällung wurde wie die erste Bleifällung aufgearbeitet.

2. Bleifällung (p_H = 8)
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K	
0.34	blau nach 1 min	violett	(0.51 Ascorbinsäure)
0.11	blau nach 24 Std	-	

Arctium tomentosum
Material: Blätter Ende Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.70	orange	blau
0.51	orange	-
0.40	orange	-
0.18	-	blau

Kein Hinweis auf Reduktone

Armeria maritima
Material: Blätter Mitte Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.54	gelb
0.30	gelb
0.25	gelb
0.21	blau nach 12 Std
0.06	gelb

Kein Hinweis auf Reduktone

Armoracia rusticana
Material: Blätter Mitte Juni
AufarbeitungII, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.60	orange	-

Asarum europaeum

Material: Blätter nach der Blüte, Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.56	orange	gelb
0.37	gelb	gelb
0.28	orange	-
0.21	orange	blau nach 4 Std
0.10	-	gelb

Asperula odorata

1. Material: Blätter während der Blüte, Anfang April
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.57	orange	-
0.20	orange	gelb

2. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.47	orange	-
0.24	orange	blau
0.05	-	blau nach 12 Std

Beta vulgaris

Material: Blätter Ende November
Aufarbeitung: ca 10 g Blätter wurden mit Methanol im Mixer zerkleinert. Durch Abschleudern wurde eine klare grüne Lösung erhalten. Diese wurde vom Chlorophyll abfiltriert; Zur Trockne eingedampft und mit Methanol ausgezogen. Es entstand eine gelbe Lösung, welche Kakothelin stark reduzierte.

Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	K	
0.31	violett	(0.34 Ascorbinsäure)

Kein Hinweis auf Reduktone außer Ascorbinsäure.

Betula alba

1. Material: Blätter vor der Blüte, Anfang April
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.58	orange	
0.41	orange	(0.44 Ascorbinsäure)
0.32	orange	
0.18	orange	
0.06	orange	

2. Material: Blätter Ende Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.73	orange	-	
0.65	orange	blau	(0.68 Trioseredukton)
0.54	-	blau	
0.45	orange	-	(0.43 Ascorbinsäure)
0.25	-	blau	

3. Material: Blätter Ende April
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.95	orange
0.85	orange
0.75	orange

Boletus variegatus

Material: Fruchtkörper
Aufarbeitung: Die Pilze wurden in Trockeneis eingefroren, zerkleinert, mit Methanol ausgezogen und eingeengt. Ein Papierchromatogramm ergab keine Hinweise auf Reduktone.

Brassica oleracea botrytis

1. Material: Blüten Ende Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas.

R_f	WR	MR	
0.36	-	blau	(0.54 Ascorbinsäure)
0.19	-	blau	
0.02	-	blau	

2. Material: Blüten Ende Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.35	-	blau	(0.60 Ascorbinsäure)
0.22	-	blau	
0.09	-	blau	

3. Material: Blütenknospen Anfang Dezember
Aufarbeitung III, Chromatographie II

R_f	WR	MR	K	Ch
0.52	-	-	blau nach 24 Std	rötl.-viol nach 24 Std
0.35	-	-	blau nach 24 Std	rötl.-viol. nach 24 Std
0.26	orange verwaschen	blau nach 15 min	viol.sof. verwaschen	blau-viol. nach 24 Std
0.13	orange	blau nach 15 min	violett	braun-viol. nach 5 min

Vergleichsubstanz: 0.38 Ascorbinsäure

Dünnschichtchromatogramm Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1, Kieselgel G

R_f	WR	K	
0.02	orange	sofort violett	(0.45 Ascorbinsäure)

Dünnschichtchromatogramm Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1

R_f	WR	K	
0.01	orange	sofort violett	(0.04 Ascorbinsäure)

4. Material: Blüten Anfang Dezember
Aufarbeitung: Im Starmix mit Methanol ausgezogen. Der eingedampfte Methanolextrakt wurde mit Methanol behandelt. Es entsteht eine mit Kakothelin positiv reagierende Lösung und ein brauner Rückstand. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Methanol gefällt. Die methanolische Lösung reagierte stärker mit Kakothelin als der Rückstand.

Etwas Rückstand wurde mit einigen Tropfen n/2 H_2SO_4 versetzt und über Nacht stehen gelassen. Reagiert noch mit Kakothelin.

Papierchromatographie BEW 4:1:5
1. Hydrolysat

R_f	WR	K	
0.37	orange	violett nach 5 min	(0.39 Ascorbinsäure)
0.13	orange	violett nach 5 min	

2. Hydrolysat ergab keine Flecken.

Dünnschichtchromatogramm Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1 ergab keine Flecken.

5. Material: Blüten Anfang Dezember
Aufarbeitung: Es wurden drei Köpfe Blumenkohl im Starmix mit Methanol zermahlen. Die Lösung wurde zentrifugiert und eingeengt. Dabei entstand eine Trübung, welche abgeschleudert wurde. Die Trübung ist eine grüne ölige Masse, die sich nicht in Wasser löst.

Der klare Extrakt wurde im Vakuumrotationsverdampfer vollständig zur Trockne eingedampft und mit Methanol (60°, 1 1/2 Std) stehengelassen. Es entstand eine schwach gelbgrüne Lösung über dem festem Rückstand. Sie reagiert mit Kakothelin unter Violettfärbung, die nach 1 Std blau wird.

Die hellgrüne methanolische Lösung wurde im Vakuumverdampfer eingeengt. Dabei flockt ein weißer Niederschlag aus. Die methanolische Lösung ist dunkler gelb. Stark violette Reaktion mit Kakothelin. Der weiße Niederschlag wurde in ebensoviel Wasser gelöst wie die methanolische Lösung betrug. Ebenfalls violette Reaktion mit Kakothelin, aber schwächer.

Die gelbe methanolische Mutterlauge wurde weiter eingeengt und abgegossen. Beim Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich leicht in warmem Methanol löst. Beim Erwärmen mit Methanol bleibt ein geringer öliger Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst und mit der übrigen wässrigen

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol läßt sich eine farblose Substanz erhalten, die jedoch Kakothelin nicht reduziert.

Die reduzierende methanolische Lösung wurde an Aktivkohle/Kieselgel chromatographiert. Es wurde mit Methanol eluiert.

1. Eluat 30 ml: nicht reduzierend
2. Eluat 30 ml: positive Reaktion mit WR. TR und Kakothelin.

Auf einem Papierchromatogramm, das über Nacht lief, konnten jedoch keine reduzierenden Substanzen mehr identifiziert werden.

6. Material: Blüten Mitte Dezember
Aufarbeitung: Zwei Blumenkohlköpfe wurden im Starmix mit Methanol zermahlen. Der Extrakt wurde abgeschleudert und auf 1/10 des Volumens eingeengt. Der nunmehr wässrige Extrakt wurde mit Isopropanol versetzt und von der entstehenden Trübung abzentrifugiert. Die klare Lösung wurde eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und nochmals mit Isopropanol gefällt. Die wässrige Isopropanollösung wurde mit Trockeneis gekühlt und vom entstehenden Niederschlag abgeschleudert. Dieser reagiert positiv mit Kakothelin, die Mutterlauge nicht.

Vom Niederschlag wurde ein Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel G. System Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1 angefertigt.

R_f	WR	K	
0.35	gelb	violett	(0.56 Ascorbinsäure)

7. Material: Blüten Mitte Dezember
Aufarbeitung: 265 g Blumenkohl wurden mit 400 ml Methanol im Starmix zermahlen. 300 ml Extrakt wurden im Vakuumverdampfer auf 30 ml eingeengt. Die Lösung wurde mit 60 ml Isopropanol versetzt und von nichtreduzierender Substanz abgeschleudert. Die Lösung wurde nochmals mit 60 ml Isopropanol versetzt, abgeschleudert und in Trockeneis gestellt. Der ausfallende Niederschlag wurde in Wasser gelöst und chromatographiert.

Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel G, Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1

R_f	TR	K	
0.52	farblos	violett	(0.53 Ascorbinsäure)

Papierchromatogramm, BEW 4:1:5

R_f	TR	K	
0.35	farblos	violett	(0.35 Ascorbinsäure)

Brassica oleracea gemmifera

Material: Blätter Mitte Februar

Aufarbeitung: Die Blätter wurden im Starmix mit Wasser zerkleinert. Der filtrierte Extrakt reduzierte TR. Ein Papierchromatogramm, auf das der Extrakt direkt aufgetragen wurde ließ keine Flecken mit TR erkennen.

Bryonia dioica

Material: Blätter vor der Blüte

Aufarbeitung: II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.66	orange	
0.53	orange	(0.55 Ascorbinsäure)
0.38	orange	

Bupleurum stellatum

1. Material: Blätter Anfang Mai.

Aufarbeitung I, Chromatographie II

R_f	WR	MR
-	-	-

2. Material: Blätter wie 1. Material

Aufarbeitung I, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.38	orange	blau nach 5 min
0.20	orange	blau nach 5 min

Camellia sinensis

1. Material: Aufgebrühte Teeblätter
Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
-	3 Zonen	-

2. Material: Teeblätter
Aufarbeitung: Schwarzer Tee wurde aufgekocht, filtriert und mit Bariumazetat gefällt. Die Mutterlauge wurde mit Bleiazetat gefällt. Nach Abschleudern der 1. Bleifällung wurde mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Es entstand eine 2. Bleifällung. Die Bleifällungen wurden mit H_2S zerlegt und vom Bleisulfid abgeschleudert.

1. Bleifällung

K	TR	WR	MR
schwach bräunlich violett	langsame Entfärbung	dunkelorange	orange

2. Bleifällung

K	TR	WR	MR
schwach violett	-	gelb	gelb

3. Material: Grüner Tee
Aufarbeitung wie 2. Material

1. Bleifällung

K	WR	MR
schmutzig braun	gelb	gelb

4. Material: Grüner Tee
Aufarbeitung I, der filtrierte Extrakt wurde mit Bleiazetat gefällt. Die Mutterlauge mit Ammoniak neutralisiert. Die Fällungen wurden mit H_2S zerlegt.

1. Bleifällung: K: negativ
2. Bleifällung: K: negativ

Campsis radicans

Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.81	orange	-	(0.73 Trioseredukton)
0.57	orange	-	(0.53 Ascorbinsäure)
0.42	orange	-	
0.15	orange	-	

Carpinus betulus

Material: Blätter Ende Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.66	orange	blau	(0.68 Trioseredukton)
0.49	orange	blau	(0.43 Ascorbinsäure)

Citrus aurantium

1. Material: Früchte

Aufarbeitung: Preßsaft, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.34	braun	(0.37 Ascorbinsäure)
0.21	gelb	
0.16	orange	

2. Material: Konzentrat "Hohes C"

Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.36	blau nach 5 min
0.32	blau nach 24 Std
0.19	blau nach 5 min
0.07	blau nach 5 min

Citrus limonum

1. Material: Preßsaft der Früchte
Aufarbeitung: Saft direkt aufgetragen, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.34	orange	(0.37 Ascorbinsäure)
0.21	gelb	
0.16	orange	

2. Material: Saft der Früchte
Aufarbeitung: Saft direkt aufgetragen, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.60	-	blau	(0.60 Ascorbinsäure)
0.40	-	blau nach 24 Std	
0.20	-	blau	
0.10	-	blau	

3. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR	
0.50	blau nach 1 Std	
0.36	blau nach 5 min	(0.36 Ascorbinsäure)
0.23	blau nach 1 Std	

4. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.23	blau nach 24 Std
0.10	blau nach 24 Std

5. Material: Saft der Früchte
Aufarbeitung: Der Saft wurde 1:1 mit Wasser versetzt, auf Papier einmal aufgetragen, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

Keine Flecken erkennbar.

Der Saft wurde dreimal aufgetragen; Chromatographie II

R_f	WR	MR	TR	
0.34	orange	blau nach 20 min	farblos	(0.33 Ascorbinsäure)
0.19	orange	blau nach 30 min	-	

6. Material: Preßsaft der Früchte
Der Saft wurde fünfmal aufgetragen; Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.53	orange	blau nach 4 Std
0.33	-	blau nach 4 Std
0.18	gelb	blau nach 4 Std

7. Material: Saft der Früchte
Aufarbeitung: Der Zitronensaft wurde mit Bariumazetat gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Schwefelsäure neutralisiert mit Ammoniak. Die Lösung wurde eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen. Die Methanollösung wurde eingeengt. Dabei fiel Substanz vom Fp 160° aus. Durch Zusatz von Äther fiel ein gelbes Öl aus. Dieses wurde auf Papier aufgetragen. Beim Besprühen mit Molybdän-Reagens entstand Blaufärbung. Beim Verreiben mit Methanol wurde das Öl kristallin. Fp 105-110°. Die Substanz löst sich in Methanol. Beim Eindunsten entsteht eine ölige Substanz, die durch Zusatz von Methanol fest wird. Nochmaliges Behandeln mit Methanol ergab Fp 125-130°. Die Substanz ist sehr leicht in Wasser löslich. Sie ist fällbar mit Azeton und reagiert nicht sauer.

Die Fällung wurde nicht weiter untersucht. Es handelt sich um Ammoncitrat. Die positive MR-Reaktion rührt von einer Verunreinigung der Fällung her.

8. Material: Saft der Früchte
Aufarbeitung: 80 ml Saft wurden zentrifugiert, filtriert und mit 40 ml Bariumazetat versetzt. Die entstehende Bariumfällung wurde abgeschleudert. die Mutterlauge der Bariumfällung reagiert positiv mit Kakothelin. Sie wurde mit 20 ml Bleiazetat versetzt. Der p_H-Wert der Lösung betrug nach der Fällung 4,5. Die Bariumfällung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und mit 20 %iger H_2SO_4 behandelt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wurde mit Ammoniak auf p_H 5 gebracht. Die Lösung reagierte mit WR, MR und TR negativ. Kakothelin gibt Blaufärbung nach 6 Std.

Die saure Bleifällung wurde dreimal mit destilliertem Wasser, einmal mit Azeton gewaschen, mit H_2S zersetzt, filtriert und eingeengt. Die Lösung reagiert mit WR, MR, K und TR negativ.

Das Filtrat der sauren Bleifällung zeigt mit WR, K, MR und TR positive Reaktionen.

Die Hälfte der Lösung wurde mit H_2S entbleit und nach Vertreiben des überschüssigen H_2S mit Quecksilber-II-azetat gefällt. Die Fällung wurde mit H_2S zerlegt und zeigte positive Reaktionen mit WR, MR, K und TR.

Die andere Hälfte wurde mit NH_3 auf p_H 6,5 gebracht. Die entstehende neutrale Bleifällung wurde mit H_2S zerlegt. Sie zeigt positive Reaktionen mit WR, MR, K und TR. Die Mutterlauge der neutralen Bleifällung enthält keine reduzierenden Substanzen.

Hg-Fällung Chromatographie II			neutrale Bleifällung Chromatographie II		
R_f	WR	MR	R_f	WR	MR
0.85	-	gelb	0.36	gelb	blau
0.54	-	blau nach 1 Std	0.20	-	blau
			0.10	gelb	blau

9. Material: Saft der Früchte
220 ml Zitronensaft wurden zentrifugiert und mit 100 ml 50 %iger Bariumazetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde mit 50 ml 30 %iger Schwefelsäure zerlegt, die abfiltrierte Mutterlauge mit Ammoniak neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen. Von der entstehenden Lösung wurde ein Papierchromatogramm angefertigt.
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.54	blau nach 2 Tagen
0.15	blau nach 4 Std

10. Material: Saft der Früchte
200 ml Zitronensaft wurden zentrifugiert und mit Bariumazetat gefällt. Die Fällung wurde dreimal mit Wasser und zweimal mit Methanol gewaschen. Die Fällung wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die Mutterlauge neutralisiert und eingeengt. Das Papierchromatogramm zeigte mit MR keine Reaktion.

Die Mutterlauge der Bariumfällung wurde mit Bleiazetatlösung gefällt. Die Fällung wurde zweimal mit Wasser gewaschen, mit HCl 1:1 zersetzt, abgeschleudert, mit Methanol versetzt, nochmals abgeschleudert und eingeengt. Es wurde ein Papierchromatogramm davon angefertigt.

R_f	MR
0.52	blau nach 1 Std

Die Mutterlauge der Bleifällung wurde mit NH_3 bei p_H = 7 versetzt, die neutrale Bleifällung mit HCl zerlegt und ein Papierchromatogramm angefertigt.

R_f	MR
0.47	blau nach 1 Std

11. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.53	blau nach 12 Std
0.42	blau
0.23	blau

Mutterlauge der Bariumfällung
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.42	orange	-
0.23	orange	blau nach 1 Std

1. Bleifällung (p_H = 5)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.55	blau

2. Bleifällung (p_H = 7)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR
0.19	blau nach 12 Std

12. Material: Saft der Früchte
Zitronensaft wurde mit m-Phosphorsäure versetzt, zentrifugiert, filtriert und zur Hälfte eingeengt.
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.60	orange	-
0.51	orange	-
0.35	orange	blau
0.21	orange	blau

Saure Bleifällung:

R_f	WR	MR
0.23	-	blau

13. Material: Saft von Früchten
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.53	-	blau nach 24 Std
0.36	orange	blau nach 30 min
0.21	orange	blau nach 4 Std

1. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	WR	MR
0.36	orange	blau nach 30 min
0.21	orange	blau nach 24 Std

Die 2. Bleifällung wurde eingedampft und mit Methanol ausgezogen. Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.40	orange	gelb
0.32	orange	gelb
0.28	gelb	gelb
0.20	orange	gelb, blau nach 4 Std
0.14	-	gelb

14. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.49	-	blau nach 1 Std
0.35	orange	blau nach 1 Std
0.19	gelb	blau nach 1 Std

1. Bleifällung (p_H = 5)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

Keine Reaktionen.

2. Bleifällung (p_H = 7)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.41	orange	blau nach 1 Std
0.31	orange	blau nach 1 Std
0.24	gelb	gelb
0.21	orange	blau nach 1 Std

15. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.41	orange	-
0.34	orange	-
0.22	gelb	-
0.19	orange	blau nach 30 min

2. Bleifällung (p_H = 7)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.41	orange	-
0.34	orange	-
0.26	gelb	-
0.21	orange	blau nach 30 min

16. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

1. Bleifällung (p_H = 5)

R_f	TR	WR	
0.46	farblos	-	(0.28 Ascorbinsäure)

17. Material: Saft der Früchte
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	TR
0.49	orange	blau nach 10 min	-
0.42	orange	gelb	-
0.39	orange	blau nach 10 min	farblos (0.39 Ascorbinsäure
0.28	gelb	-	-
0.22	orange	blau nach 4 Std	-
0.09	gelb	-	-

1. Bleifällung (p_H = 5)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas
Keine Reaktionen.

2. Bleifällung (p_H = 7)
Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.40	orange	-	
0.34	orange	-	(0.34 Ascorbinsäure)
0.28	gelb	-	
0.24	orange	blau	
0.09	orange	-	

18. Material: Saft der Früchte
650 ml Saft wurden mit 350 ml 50 %iger Bariumazetatlösung vollständig gefällt. Aufarbeitung wie vor.

Quecksilberfällung: WR: orange
MR: gelb
K : negativ
TR: farblos

Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.70	orange	gelb

Neutrale Bleifällung:
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.56	-	blau nach 1 Std
0.47	gelb	gelb
0.41	-	blau nach 5 min
0.28	gelb	gelb
0.20	-	blau nach 12 Std
0.09	orange	blau nach 12 Std

Die saure Bleifällung gibt beim Eindampfen eine weiße feste Masse.

Die neutrale Bleifällung wurde eingedampft, der entstehende Rückstand mit n-Butanol ausgezogen. Die n-Butanollösung reagiert positiv mit WR.

Die n-Butanollösung wurde an einer Zellulosesäule chromatographiert. Die Eluate wurden im Fraktionssammler aufgefangen. Laufmittel: BEW 4:1:5, obere Phase.

Eluat Nr. (je 2 ml)	Farbe	WR	MR
1. (8 ml)	farblos	negativ	
2. - 4.	farblos	negativ	
5.	braun	schwach gelb	
6. - 9.	braun	stark gelb	-
10. - 12.	braun	schwach gelb	
13. - 15.	oliv	schwach gelb	
16. - 20.	oliv	stark gelb	blau nach
21.	oliv	schwach gelb	2 Std
ab 22.	farblos	negativ	

19. Material: Saft der Früchte
50 ml frischer Zitronensaft wurde mit TR-Lösung titriert.
Verbrauch: 187 ml
Mutterlauge der Bariumfällung: Verbrauch: 130 ml
Mutterlauge der sauren Bleifällung: Verbrauch: 113 ml

20. Material: Saft der Früchte
50 ml Zitronensaft wurden mit 4 g Trichloressigsäure und 20 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde 1 Std auf 50° erhitzt.

50 ml roher Saft verbrauchen 180 ml TR
50 ml erhitzter Saft verbrauchen 184 ml TR

21. Material: Saft der Früchte
Zitronensaft wurde mit Bariumazetat und Bleiazetat vorgefällt. Durch Neutralisieren mit NH_3 wurde eine neutrale Bleifällung erhalten. Diese wurde mit H_2S zersetzt und die entstehende Lösung wurde eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Methanol aufgenommen und an einer Zellulosesäule chromatographiert. Die Säule wurde mit BEW 4:1:5, obere Phase ausgewaschen.

Eluate (je 3 ml)	WR	K
1. - 7.	negativ	negativ
8. - 9.	schwach	schwach
10. - 14.	deutlich	deutlich
15. u. folgende	schwach	schwach

22. Material: Saft der Früchte
Isolierung einer Substanz.
1 l Saft wurde mit Bariumazetat gefällt, die abgeschleuderte Lösung mit Bleiazetat gefällt. Die Fällung wurde gewaschen und mit Salzsäure zerlegt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Durch Umkristallisieren mit Äthanol wurde eine Substanz vom Fp 73° gewonnen.

Analyse: 42.61 % C
6.00 % H
51.39 % O

Die Substanz reagiert sauer.
Molekulargewicht: Titration mit Lauge: 244
nach Rast: 233

Dicyclohexylaminsalz:
Die Substanz wurde in Azeton gelöst und mit DCHA versetzt. Beim Erkalten kristallisierte das Salz aus.
Fp 172-173° im Rohr eingeschlossen. Sonst Sublimation ab 145°.

Analyse: 59.96 % C
8.76 % H
27.79 % O
3.49 % N

Corylus avellana
Material: Blätter Ende Juli.
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.70	orange	-	
0.46	orange	-	(0.53 Ascorbinsäure)
0.41	-	blau	

Dahlia variabilis
Material: Blätter Ende Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.55	orange	-
0.46	orange	-
0.12	orange	-
0.03	-	blau

Daphne mezereum
Material: Blätter nach der Blüte, Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.77	orange	gelb	
0.33	gelb	gelb	(0.34 Ascorbinsäure)
0.08	gelb	gelb	

Delphinium elatum
Material: Junge Blätter vor der Blüte, Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.69	orange
0.53	orange
0.38	orange
0.29	orange
0.14	orange

Dicentra spectabilis
Material: Blätter während der Blüte, Ende Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR	
0.53	blau nach 24 Std	(0.43 Ascorbinsäure)
0.12	blau	

Digitalis lutea

Material: Blätter Mitte Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.67	orange	-
0.47	orange	blau
0.24	orange	blau
0.15	orange	-
0.07	-	blau

Drosera rotundifolia

Material: Blätter, September

Aufarbeitung III, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K
0.65	gelb	-
0.40	blau nach 1 min	violett
0.20	blau nach 2 Std	-

Dryopteris filix-mas

Material: Blätter Ende Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.85	gelb	gelb	(0.53 Ascorbinsäure)
0.40	orange	-	
0.33	orange	-	
0.28	orange	gelb	

Euphorbia spez.

Material: Blätter

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.65	orange	-
0.35	-	blau
0.15	-	blau

Evonymus europaea

Material: Blätter Mitte Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.73	orange	gelb
0.34	orange	gelb
0.20	orange	gelb

Forsythia suspensa

1. Material: Blätter Mitte Juli

Aufarbeitung I, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.66	orange	blau
0.55	orange	blau
0.44	orange	blau
0.37	-	blau

2. Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.92	orange	-	
0.80	orange	-	
0.55	orange	-	(0.55 Ascorbinsäure)
0.39	orange	-	
0.28	orange	-	
0.15	orange	-	

Fragaria vesca

1. Material: Blätter während der Blüte, Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.47	orange	gelb
0.39	orange	gelb
0.31	orange	gelb
0.22	-	blau nach 4 Std
0.14	orange	-
0.09	orange	gelb

2. Material: Blätter vor der Blüte April
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.59	orange	-	
0.50	gelb	gelb	
0.44	orange	gelb	
0.38	orange	blau nach 5 min	(0.37 Ascorbinsäure)
0.33	orange	gelb	
0.27	orange	gelb	
0.22	orange	gelb, blau nach 4 Std	
0.16	orange	gelb	
0.10	orange	gelb	
0.02	orange	gelb	

3. Material: Blätter Mitte Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.73	-	blau	
0.52	-	blau	
0.39	orange	-	(0.42 Ascorbinsäure)
0.25	orange	blau	

Gentiana lutea
Material: Blätter vor der Blüte, Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.43	orange	gelb	
0.27	gelb	-	(0.34 Ascorbinsäure)

Hedera helix
Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung I, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.23	-	blau
0.05	-	blau

Helianthemum nummularium

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.55	orange	gelb
0.43	orange	gelb
0.22	-	blau nach 12 Std
0.10	orange	gelb
0.05	orange	gelb

Hepaticae

Material: Thallus Anfang Dezember mit Wasser gewaschen.

Aufarbeitung III

Der eingeengte Extrakt gab mit K keine Reaktion, nur Blaufärbung nach 4 Std. Mit WR nur sehr schwache Gelbfärbung.

Hippophae rhamnoides

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR
0.44	gelb
0.40	orange
0.31	orange
0.21	orange

Material: Preßsaft der Beeren Anfang November

Papierchromatographie BEW 4:1:5

R_f	K	
0.30	violett	(0.31 Ascorbinsäure)

Die violetten Kakothelinflecken bleiben längere Zeit erhalten.

Hypericum perforatum

Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.73	orange	-
0.61	orange	-
0.31	orange	-
0.22	-	blau
0.07	-	blau

Ilex aquifolium

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.57	orange	-
0.43	orange	-
0.35	-	gelb
0.19	orange	-
0.11	orange	-
0.03	orange	-

Impatiens nolitangere

Material: Blätter während der Blüte Anfang Juni

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.70	orange	blau	(0.64 Trioseredukton)
0.49	orange	blau	(0.43 Ascorbinsäure)

Iris pseudacorus

Material: Junge Blätter vor der Blüte in CO_2 gefroren

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.56	orange	(0.63 Trioseredukton)
0.39	orange	(0.44 Ascorbinsäure)
0.18	orange	
0.10	orange	

Iris sibirica

Material: Blätter während der Blüte Ende Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.73	-	blau
0.60	orange	blau
0.42	orange	blau
0.30	-	blau

(0.48 Ascorbinsäure)

Juglans regia

Material: Blätter Mitte Mai
Aufarbeitung I, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.58	-	gelb
0.49	orange	-
0.16	-	blau nach 12 Std

Juncus effusus

Material: Blätter vor der Blüte Ende April
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.38	gelb

(0.44 Ascorbinsäure)

Kaffee

10 g feingemahlener gebrannter Bohnenkaffee wurden mit 50 ml Methanol versetzt. Nach einer halben Stunde wurde die Lösung filtriert und eingeengt auf 2 ml. Auf dem Papierchromatogramm entstand weder mit Kakothelin noch mit TR eine Reaktion.

10 g feingemahlener gebrannter Bohnenkaffee wurden wie oben extrahiert. Der Extrakt wurde mit 10 ml Wasser versetzt und das Methanol abgedampft. Der Rückstand wurde auf ein Papierchromatogramm aufgetragen, das unter H_2S-Schutzgas entwikkelt wurde. Die Reaktionen mit TR und K waren negativ. Auch mit einem Dünnschichtchromatogramm konnten keine reduzierenden Substanzen entdeckt werden.

Eine wässrige TR-Lösung wird durch Schütteln mit gemahlenem gebranntem Bohnenkaffee entfärbt.

Gemahlener gebrannter Bohnenkaffee wurde mit Methanol extrahiert. Es wurde ein Papierchromatogramm BEW 4:1:5, aufsteigend, angefertigt.

R_f	WR
0.92	orange
0.83	orange
0.70	orange
0.59	orange

Der Methanolextrakt wurde auf eine Polyamidsäule gegeben. Es wurde mit Methanol nachgewaschen.

1. Eluat dunkelbraun, WR: schwach orange
2. Eluat gelblich, WR: orange, stärker als Eluat 1

Eine dritte bräunliche Substanz blieb im oberen Teil der Säule zurück und wurde durch Eluieren der Säulefüllung mit Methanol gewonnen.

Dünnschichtchromatogramm BEW 4:1:5

R_f	WR	Eluat Nr.
0.84	schwach orange	1. Eluat
0.95	stark orange	2. Eluat
0.45	stark orange	3. Substanz

Kakao

10 g Kakaopulver wurden mit 50 ml Methanol versetzt und eine halbe Std stehen gelassen. Die Lösung wurde filtriert und auf 5 ml eingeengt. Ein Papierchromatogramm zeigte mit K und TR keine Reaktionen.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde der Methanolextrakt mit 10 ml Wasser versetzt und das Methanol abgedampft. Ein Papierchromatogramm des Extraktes gab nach dem Entwickeln unter H_2S-Schutzgas keine Reaktion mit TR und K.

Eine wässrige Lösung von TR wird durch Schütteln mit Kakaopulver entfärbt. Offensichtlich handelt es sich hier um einen Adsorptionsvorgang.

Lavandula officinalis

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung I, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.40	gelb	gelb
0.24	-	blau nach 12 Std
0.19	gelb	-
0.15	-	gelb

Lupinus luteus

Material: Blätter vor der Blüte Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.81	-	gelb
0.33	orange	gelb
0.17	-	blau nach 24 Std
0.08	-	gelb

Mahonia aquifolium

Material: Blätter während der Blüte Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.58	orange	gelb
0.48	gelb	gelb
0.42	orange	gelb
0.28	orange	-
0.23	-	blau nach 12 Std
0.16	gelb	blau nach 12 Std
0.10	-	blau nach 12 Std

Malva neglecta

1. Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.22	orange	blau
0.10	orange	-
0.05	-	blau

2. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung I, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.69	orange	-
0.39	orange	-
0.13	orange	blau

Mimosa pudica

1. Material: Blätter von jungen Trieben
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.45	orange	gelb
0.19	-	blau

2. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung: Material wurde 30 min mit Wasser ausgekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K
0.56	orange verwaschen	-
0.39	orange	violett
0.07	-	schwach violett nach 1 Std

Fällung mit Bleiazetat, zerlegt mit H_2S.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K
0.72	orange	-
0.48	schwach	-
0.30	schwach	undeutlich nach 5 min
0.21	schwach	undeutlich nach 5 min

Narcissus pseudonarcissus

1. Material: Blätter während der Blüte
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.66	orange	(0.66 Trioseredukton)
0.21	orange	(0.42 Ascorbinsäure)
0.10	gelb	

2. Material: Blätter nach Verblühen April
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.60	orange	gelb	
0.51	orange	-	
0.42	gelb	gelb	
0.36	orange	blau nach 5 min	(0.38 Ascorbinsäure)
0.31	orange	gelb	
0.22	orange	blau nach 2 Std	

Nicotiana tabacum
Material: Pfeifentabak
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	
0.59	orange	
0.46	orange	(0.39 Ascorbinsäure)
0.21	orange	

Nuphar luteum
Material: Blätter während Blütenknospen
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.59	orange	gelb
0.40	orange	gelb
0.38	-	blau nach 4 Std
0.35	-	gelb
0.33	orange	gelb
0.21	orange	gelb, blau nach 12 Std
0.12	-	gelb, blau nach 12 Std

Oenothera biennis
Material: Blätter während der Blüte Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.60	orange	-	(0.72 Triosereduktion)
0.41	orange	-	(0.53 Ascorbinsäure)
0.26	orange	-	

Oxalis acetosella

Material: Blätter während der Blüte

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.64	gelb	-
0.54	orange	-
0.45	gelb	gelb
0.37	orange	blau nach 1 min
0.28	gelb	-
0.23	-	blau nach 4 Std
0.18	orange	gelb
0.12	-	blau nach 4 Std

Papaver rhoeas

Material: Blätter Mitte Juni

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.58	orange	-	(0.52 Ascorbinsäure)
0.37	orange	-	

Paeonia albiflora

Material: Blätter kurz vor der Blüte Ende April

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	MR	
0.78	blau nach 1 Std	
0.50	blau nach 24 Std	(0.43 Ascorbinsäure)
0.12	blau nach 24 Std	

Paprikaschoten

1 kg grüne Paprikaschoten wurde mit 1 l Methanol im Starmix zermahlen, durch ein Tuch gepreßt, abgeschleudert und eingedampft.

Der frische Saft aus den Schoten gibt violette Flecken mit K, die jedoch nach Minuten verschwinden. Nach einigen Std bereits Blaufärbung.

Der Saft wurde eingeengt bis zu einer dunkelbraunen Lösung. Diese reagiert positiv mit K. Die Färbung ist viel beständiger als oben.

Die Lösung wurde mit Methanol versetzt. Es fällt eine Substanz aus. Dann wurde sie abgeschleudert. Die Lösung zur Trockne eingedampft und mit Methanol ausgezogen. Die Lösung auf eine Polyamidsäule gegeben. Mit Methanol ausgewaschen u. dann mit Propanol. Das erste braune Eluat reduzierte K. Die Ascorbinsäure läßt sich also durch Polyamid nicht von den braunen Verunreinigungen trennen. Wohl läßt sie sich von Chlorophyll und Karotinoiden durch Polyamid trennen.

Material: Methanolischer Extrakt
Dünnschichtchromatogramm Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1

R_f	WR	K	
0.06	orange	-	(0.05 Ascorbinsäure)
0.00	orange	-	(0.01 Rutin)

Dünnschichtchromatogramm Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1

R_f	WR	K
0.60	orange	-
0.43	orange (0.45 Asc.S.)	-
0.18	orange (0.23 Rutin)	-
0.07	orange	-
0.03	orange	-

Paris quadrifolia

Material: Blätter während der Blüte
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.36	-	blau nach 5 min	(0.36 Ascorbinsäure)
0.27	gelb	gelb	

Phragmites communis

Material: Sprosse Anfang April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.42	gelb	(0.60 Triosereduktion)
0.18	gelb	
0.10	orange	

Phyteuma nigrum

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.54	orange	gelb
0.23	orange	blau nach 4 Std
0.13	orange	blau nach 4 Std

Pinus silvestris

Material: Blätter Ende November

Aufarbeitung: 150 g Blätter wurden im Starmix mit Methanol zermahlen. Der Extrakt wurde eingeengt, bis zum Ausfallen des Chlorophylls.

Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K	
0.88	orange	-	
0.62	orange	-	
0.42	orange	-	
0.30	orange	violett	(0.34 Ascorbinsäure)
0.15	orange	-	
0.08	orange	blau nach 12 Std	

Der vom Chlorophyll abgeschleuderte Extrakt wurde zur Trockne eingedampft und mit Methanol aufgenommen. Dabei entstand eine gelbe Lösung mit weißem, flockigem Niederschlag, welcher abgeschleudert wurde. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft.

Der mit Methanol aufgenommene Rückstand wurde für Dünnschichtchromatographie verwendet.

System: Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1, auf Kieselgel G

R_f	WR	K	
0.93	orange	-	
0.86	orange	-	
0.79	orange	-	
0.58	orange	-	
0.41	orange	violett	(0.46 Ascorbinsäure)

Dünnschichtchromatographie System: Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1, auf Kieselgel G

R_f	WR		K	
0.17	orange		-	
0.12	orange		-	
0.10	orange		-	
0.06	orange	verwaschen	-	
0.03	orange		-	(0.05 Ascorbinsäure)
0.01	orange		violett	

10 g Kiefernnadeln wurden mit 50 ml Methanol im Starmix zerkleinert und zentrifugiert. Die Lösung wurde auf eine Polyamidsäule (Polyamid "WOELM" für Chromatographie) gegeben. Es wurde mit Methanol nachgewaschen. Die Karotinoide wurden gut vom Chlorophyll getrennt.

1. Eluat schwach gelb, nicht reduzierend
2. Eluat stark gelb, nicht reduzierend
3. Eluat schwach gelb, nicht reduzierend
4. Eluat grünlich, nicht reduzierend
5. Eluat grün, nicht reduzierend

Ascorbinsäure wird durch Methanol nicht ausgewaschen. Es wurde mit K auf Reduktionswirkung geprüft.

Pisum sativum

Material: Junge Pflanzen

Im Chromatogramm mit K ist nur Ascorbinsäure feststellbar.

Plantago lanceolata

Material: Blätter Mitte Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.53	gelb	-
0.36	orange	-
0.19	-	blau nach 3 Std

Platanus orientalis

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.50	orange	gelb	
0.34	orange	blau	(0.34 Ascorbinsäure)
0.23	orange	gelb	
0.15	-	blau	

Polemonium coeruleum

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.44	orange	-
0.36	gelb	gelb
0.28	-	gelb
0.16	-	blau nach 4 Std

Polygonatum multifolium

Material: Blätter während der Blüte April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.36	orange	blau nach 5 min	(0.36 Ascorbinsäure)
0.32	gelb	gelb	
0.25	-	gelb	
0.17	-	gelb, blau nach 5 Std	

Primula spez.

Material: Blätter Anfang April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.44	gelb	-
0.35	orange	blau nach 5 min
0.23	-	blau nach 5 min
0.10	-	gelb

Prunus domestica

Material: Unreife Früchte Ende August

Aufarbeitung: Die neutrale und die alkalische Bleifällung zeigten keine Reaktion mit K.

Quercus robur

Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.47	orange	blau nach 5 min
0.25	-	blau nach 24 Std
0.10	-	blau nach 24 Std

Raphanus sativus

Material: Wurzel

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.20	-	blau nach 24 Std

Rhamnus cathartica

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.45	gelb	-
0.40	orange	gelb
0.36	orange	blau nach 1 min
0.20	orange	blau nach 4 Std
0.12	orange	blau nach 4 Std
0.08	orange	gelb

Rheum rhabarbarum

Material: Blätter Mitte Juni

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.47	orange	blau	(0.51 Ascorbinsäure)

Robinia pseudacacia

1. Material: Blätter Anfang Juni

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.43	orange	blau	(0.45 Ascorbinsäure)
0.23	orange	-	
0.11	-	blau	

2. Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.60	orange	-	
0.49	orange	blau	(0.50 Ascorbinsäure)
0.41	orange	-	
0.25	orange	-	

3. Material: Blätter Ende Juni

Aufarbeitung: Die Blätter wurden mit Trockeneis zerrieben, mit Wasser versetzt und zentrifugiert. Mit Bariumazetat trat keine Fällung auf. Es wurde mit Bleiazetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. Die zentrifugierte Lösung reagiert mit WR und K positiv, die Mutterlauge der Bleifällung negativ.

Chromatographie II

R_f	WR	
0.80	orange	
0.57	orange	
0.45	orange	(Ascorbinsäure)
0.21	orange	
0.13	orange	
0.06	orange	

4. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung: Die Blätter wurden 1/2 Std mit Wasser gekocht. Ein Teil wurde mit Bleiazetat bei p_H = 5 und p_H = 7 gefällt. Die Fällungen wurden mit H_2S zerlegt.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas
Kochsaft:

R_f	WR	K	
0.38	orange	violett	(0.45 Ascorbinsäure)
0.23	gelb	unsicher	

1. Bleifällung (p_H = 5)

R_f	WR	K
0.62	orange	-
0.44	orange	-
0.32	orange	violett

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	WR	K
0.23	orange	violett

5. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung: Das Material wurde mit Wasser eine Std gekocht, zentrifugiert und mit Bleiazetat gefällt. Die 1. Bleifällung (p_H = 5) wurde mit H_2S zerlegt, eingedampft und der Rückstand mit Methanol ausgezogen.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K	
0.63	orange	-	
0.44	orange	-	
0.36	orange	violett	(0.37 Ascorbinsäure)

2. Bleifällung (p_H = 7) wurde mit H_2S zerlegt, eingedampft und der Rückstand mit Methanol ausgezogen.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas des Methanolauszuges

R_f	WR	K	
0.65	orange	-	
0.39-0.22	orange	violett	(vermutlich zu stark aufgetragen)

Rückstand des Methanolauszuges
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K
0.36	schwach	schwach

Der eingedampfte Methanolauszug wurde in Wasser gelöst, mit Bleiazetat gefällt, die Fällungen mit H_2S zerlegt.

R_f	WR	K
0.32	orange	violett

6. Material: Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht. Der filtrierte Extrakt wurde mit Bleiazetat gefällt, die Fällungen mit H_2S zerlegt.

2. Bleifällung (p_H = 7)
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K
0.32	orange	violett

7. Material: Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K	
0.23	orange	violett	(0.32 Ascorbinsäure)
0.17	orange	violett	Flecken gehen ineinander über

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K
0.32	orange	violett

8. Material: Blätter

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	WR	K	
0.19	orange	violett	(0.31 Ascorbinsäure)

3. Bleifällung (p_H = 8)

R_f	WR	K	
0.23	orange	violett	(0.31 Ascorbinsäure)

9. Material: a) helle Blätter, junge Triebe
b) ältere Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser ausgekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

Helle Blätter

R_f	K	
0.25	violett	(0.35 Ascorbinsäure)
0.17	violett	

Dunkle Blätter

R_f	K
0.33	violett

10. Material: Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser ausgekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	K	
0.35	violett	(0.35 Ascorbinsäure)

3. Bleifällung (p_H = 8)

R_f	K	
0.23	violett	(0.35 Ascorbinsäure)

Die 2. Bleifällung wurde durch eine Zellulosesäule geschickt. Das 2. Eluat (23 ml) reduziert K (R_f = 0.33).

11. Material: Dunkle Blätter von älteren Trieben
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas
Kochsaft
1. Bleifällung (p_H = 5)

R_f	K
0.30	violett

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	K
0.23	violett

12. Material: Helle Blätter
Aufarbeitung: Die Blätter wurden 30 min mit Wasser gekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

Kochsaft

R_f		K
0.23	ineinander-	violett
0.17	übergehend	violett

1. Bleifällung (p_H = 5)

R_f	K
0.30	violett

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f		K
0.29	ineinander-	violett
0.17	übergehend	violett

13. Material: Helle Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht. Die Mutterlauge der 1. Bleifällung wurde mit H_2S entbleit, anschließend mit Hg-azetat gefällt. Die Fällung wurde mit H_2S zerlegt und eingeengt.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

Hg-Fällung

R_f	K	TR	
0.20	violett	entfärbt	(0.33 Ascorbinsäure)

14. Material: Blätter
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht.

1. Bleifällung (p_H = 5)
Die Mutterlauge wurde mit Quecksilberazetat gefällt. Der mit H_2S zerlegte Niederschlag zeigte keine Flecken auf dem Papierchromatogramm.

Chromatogramm II der Mutterlauge der Quecksilberfällung

R_f	TR	K
0.23	farblos	violett
0.15	farblos	violett

15. Material: Blätter von jungen Trieben
Aufarbeitung: Das Material wurde 30 min mit Wasser gekocht.
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

1. Bleifällung (p_H = 5)

R_f	K
0.34	violett

2. Bleifällung (p_H = 7)

R_f	K
0.34	violett

Die mit H_2S zerlegte 2. Bleifällung wurde auf einen breiten Streifen Chromatographierpapier aufgetragen. Nach dem Entwickeln mit BEW 4:1:5 wurde ein Streifen bei R_f = 0.34 ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Vom Eluat wurde ein UV-Spektrum angefertigt (s. Abb. 8).

16. Material: Blätter Ende Oktober
Aufarbeitung: 1 kg Blätter wurden im Starmix mit Methanol zermahlen. Das Mahlgut wurde in einem Koliertuch ausgepreßt und zentrifugiert. Die klare grüne Lösung wurde weitgehend eingeengt, so daß ein Teil des Chlorophylls ausfiel. Die Lösung wurde abgeschleudert und auf eine Polyamidsäule gegeben. Es wurde mit 80 %igem Methanol nachgewaschen. Man erhält eine braungelbe Lösung, frei von Chlorophyll. Diese wurde zur Trockne eingedampft. Eine Probe wurde mit Methanol ausgezogen und auf ein Papierchromatogramm gegeben. Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas.

R_f	MR	K	
0.30	gelb, blau nach 10 min	violett	(0.31 Ascorbin-
0.18	gelb	-	säure)
0.13	gelb, blau nach 2 Std		

Die Hauptmenge wurde mit Wasser aufgenommen. Ein geringer Rückstand wurde abgeschleudert. Die Lösung wurde auf eine Polyamidsäule gegeben. Es wurde mit Wasser nachgewaschen. Man erhielt folgende Eluate:

1. Eluat: schwachgelbe Lösung; zur Trockne eingedampft entstand ein schwach bräunliches, stark hygroskopisches Pulver. WR: negativ, K: negativ

2. Eluat: braune Lösung; im UV farblos, reagiert mit K positiv, mit WR Gelbfärbung; zur Trockne eingedampft entstand ein braunes hygroskopisches Pulver. WR: negativ, K: negativ

3. Eluat: Zwischenfraktion, WR: negativ, K: negativ

4. Eluat: braune Lösung, im UV dunkel gefärbt; WR: stark gelb. Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	
0.20	gelb	
0.08	orange	desgleichen Eluat 5

5. Eluat: hellgelbe Lösung, im UV hell; beim Eindampfen entsteht ölige Substanz, die in Methanol leicht löslich ist. WR: orange

Alsdann wurde mit 50 %igem Methanol nachgewaschen.

6. Eluat: braune Lösung; mit WR gelbe Reaktion.

7. Eluat: gelbe Lösung
8. Eluat: gelbe Lösung
} WR: stark orange

Eluat 5 und 6 wurden auf eine Zellulosesäule gegeben und mit wässrigem Butanol nachgewaschen.

5/1. Eluat: braune Lösung; WR: schwach gelb, in Wasser unter Trübung löslich, K: negativ
Papierchromatogramm: R_f = 0.81

Dann folgte fast farbloses Eluat, welches keinen Rückstand enthielt.

5/2. Eluat: stark gelb; WR: etwas verstärkte Gelbfärbung;
Papierchromatogramm: R_f = 0.55

Eluat 7 und 8 wurden auf eine Zellulosesäule gegeben und mit wässrigem Butanol ausgewaschen.

7/1. Eluat: dunkelbraun, mit WR kaum verstärkte Gelbfärbung;
Papierchromatogramm: R_f = 0.86

7/2. Eluat: heller gefärbt, nicht scharf getrennt von 7/1.

7/3. Eluat: farblose Fraktion

7/4. Eluat: mit deutlichem Anfang, dunkelgelb

7/5. Eluat: von 7/4 nicht scharf getrennt, bräunlich;
WR: tief orange, desgleichen 7/4

Dünnschichtchromatogramm Kieselgel G, Äthylazetat/Methyl-äthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1

Eluat 7/4

R_f	WR	K
0.95	orange	-
0.90	orange	-
0.52	gelb (0.46 Ascorbinsäure)	-
0.30	gelb (0.23 Rutin)	-

Eluat 7/5

R_f	WR	K
0.51	gelb (Vergleichsubstanzen s. o.)	-
0.22	gelb	-

Dünnschichtchromatogramm Kieselgel G, Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1

Eluat 7/4

R_f	WR	
0.14	orange	
0.09	orange	
0.04	orange	(0.05 Ascorbinsäure)
0.01	orange	(0.01 Rutin)

Rubus idaeus

Material: Blätter vor der Blüte, Ende April

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	
0.55	orange	
0.40	orange	(0.44 Ascorbinsäure)
0.32	orange	

Rumex acetosa

Material: Blätter Ende Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.74	orange	-	
0.55	orange	-	
0.43	orange	blau	(0.47 Ascorbinsäure)
0.32	orange	-	
0.25	-	blau nach 2 Tagen	
0.07	-	blau	

Salix aurita

Material: Blätter Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.35	orange	blau nach 12 Std
0.20	-	blau nach 12 Std

Sarothamnus scoparius

1. Material: Blätter nach der Blüte, Mitte Juni

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.73	orange	blau	(0.64 Trioseredukton)
0.53	-	blau	
0.45	orange	blau	(0.43 Ascorbinsäure)

2. Material: Blätter Ende Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.83	orange	-	
0.66	orange	-	
0.48	orange	-	(0.48 Ascorbinsäure)

Saxifraga hypnoides
Material: Blätter während der Blüte
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.59	orange	gelb	
0.43	orange	gelb	
0.35	orange	blau nach 5 min	(0.36 Ascorbinsäure)
0.28	-	gelb	
0.20	orange	gelb, blau nach 12 Std	
0.09	orange	blau	

Sedum acre
Material: Blätter Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.35	orange	blau nach 5 min	(0.36 Ascorbinsäure)
0.30	gelb	gelb	
0.19	gelb	blau nach 4 Std	

Solanum tuberosum
Material: Blätter Mitte Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.28	orange	-
0.24	-	blau

Sorbus aucuparia

1. Material: Blätter Mitte Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.90	-	blau
0.53	orange	-
0.45	orange	-
0.38	orange	-
0.30	-	blau
0.15	-	blau

2. Material: Beeren Mitte Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.53	orange	blau	(0.53 Ascorbinsäure)
0.20	-	blau	

Solidago virgaurea

Material: Blätter Ende Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.35	orange	-

Sphagnum palustre

Material: Thallus Mitte September
Aufarbeitung: wässriger Extrakt
Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K	Ch
0.39	blau nach 1 min	violett	- (0.43 Asc.S.)
0.22	blau nach 10 min	-	-
0.16	-	schwach violett blau nach 12 Std	gelb
0.09	blau	blau nach 12 Std	violett nach 1 Std
0.05	-	-	gelb nach 1 Std

2. Material: Thallus Mitte September
Aufarbeitung III, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

Saure Bleifällung

R_f	MR	K	
0.37	blau nach 1 min	violett	(0.37 Ascorbinsäure)
0.62	blau nach 1 min	-	

Neutrale Bleifällung

R_f	MR	K	
0.37	blau nach 10 min	violett	(0.36 Ascorbinsäure)
0.20	blau nach 20 min	-	
0.08	blau nach 10 min	-	

3. Material: Thallus September
Aufarbeitung: 150 g Moos wurden in 500 ml Methanol im Starmix zerkleinert. Die entstehende Lösung enthielt 85 % Methanol. Sie wurde auf eine Polyamidsäule gegeben. Es erfolgte eine deutliche Abtrennung von Chlorophyll.

Methanolischer Extrakt von Sphagnum wurde auf eine Kieselgelsäule gegeben. Es erfolgte keine Trennung.

Der methanolische Extrakt wurde auf eine Zellulosesäule gegeben. Es erfolgte Trennung in eine grüne und eine gelbe Zone.

400 ml 85 %iger methanolischer Extrakt wurde auf eine Polyamidsäule gegeben. Nach dem Durchlaufen wurde mit 100 ml Wasser nachgewaschen, dann mit 100 ml Methanol.

1. Eluat: klare gelbe Lösung; sie gibt bei $p_H = 8$ eine Bleifällung.

2. Eluat: ungefärbte wässrige Lösung, die bei $p_H = 5$ eine Bleifällung

3. Eluat: gelbgrüne methanolische Lösung, keine Bleifällung.

4. Eluat: gelbe Lösung, keine Bleifällung.

2 kg Moos im Starmix mit 6 l 90 %igem Methanol zermahlen. Der Extrakt wurde zentrifugiert, und auf eine Polycaprolactamsäule 3 x 25 cm gegeben.

Das erste Eluat wurde im Vakuumverdampfer zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen. Es blieb eine gelbliche Substanz zurück, die mit Methanol gewaschen wurde. Die Substanz (1 g aus 2 kg feuchtem Moos) ist hygroskopisch, in Methanol schwer löslich und amorph. Bei 160 - 170° erfolgt langsames Schmelzen unter Braunfärbung. Mit Bleiazetat entsteht bei p_H = 5 eine geringe Fällung, bei p_H = 8 eine starke Fällung; Reaktionen: sauer, mit K und WR negativ.

Spinacea oleracea

Material: Blätter Ende Februar

Aufarbeitung: Die Blätter wurden im Starmix mit Wasser zerkleinert. Der Extrakt wurde auf ein Papierchromatogramm aufgetragen. Mit TR konnten jedoch keine Flecken erhalten werden.

Der Extrakt wurde mit Bleiazetat gefällt, die Mutterlauge neutralisiert mit NH_3. Die mit Schwefelsäure zerlegte neutrale Bleifällung reduzierte TR.

Syringa vulgaris

1.Material: Blätter vor der Blüte April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.58	orange	-
0.49	orange	gelb
0.38	orange	gelb,blau nach 2 Std (0.39 Ascorbinsäure)
0.33	orange	gelb
0.22	-	blau
0.11	-	gelb

2. Material: Blätter vor der Blüte Anfang Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.86	braun
0.70	braun
0.55	braun
0.38	orange
0.23	braun
0.11	orange
0.05	orange
0.03	orange

Taraxacum officinale
Material: Blätter Anfang Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.40	orange	-

Thuja orientalis
Material: Blätter Mitte November
Aufarbeitung: 50 g Blätter wurden mit Methanol im Starmix zermahlen. Die Mischung wurde zentrifugiert und die klare grüne Lösung im Rotationsvakuumverdampfer eingeengt, bis das Chlorophyll ausfiel. Nochmaliges Zentrifugieren gibt eine bräunliche Lösung. Diese wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen zur Lösung I.
Lösung I, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	K	Ch
0.92	gelb	-	-
0.68	orange	-	braun
0.32	orange	violett	braun
0.08	-	blau nach 24 Std	braunviolett

Lösung I wurde auf eine Zellulosesäule gegeben (2 x 30 cm). Diese Säule wurde mit wässrigem n-Butanol ausgewaschen.

Eluat	WR	K
1. Eluat gelb, 20ml	orange	-
2. Eluat hellgelb, 50 ml	orange	violett
3. Eluat hellgelb, 50 ml	orange	-

Ein Teil der gelben Verunreinigung konnte abgetrennt werden.

Thymus serpyllum

1. Material: Blätter Mitte Mai
Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.49	orange	-
0.36	orange	gelb
0.16	orange	-
0.08	-	gelb

2. Material: Blätter Anfang Juni
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.93	orange	-	
0.77	orange	-	
0.62	orange	-	
0.48	orange	-	(0.52 Ascorbinsäure)
0.30	orange	-	

3. Material: Blätter Ende Juli
Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.88	orange	-
0.74	orange	-
0.57	orange	-
0.45	orange	-
0.25	orange	blau nach 2 Tagen
0.13	orange	-

Tilia platyphyllos

Material: Blätter vor der Blüte Anfang Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

Keine deutlichen Flecken.

Trollius europaeus

Material: Blätter während der Blüte

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.44	gelb	-
0.37	orange	-
0.33	orange	gelb
0.25	-	gelb
0.13	-	blau nach 12 Std

Tulipa gesneriana

Material: Blätter während der Blüte

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR
0.65	gelb
0.57	gelb
0.48	orange
0.40	orange
0.20	gelb
0.15	orange

Urtica dioica

Material: Blätter vor der Blüte

Aufarbeitung II, Chromatographie CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.20	-	blau

Verbascum nigrum

Material: Blätter vor der Blüte April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.42	orange	gelb, blau nach 2 Std
0.33	gelb	gelb
0.20	orange	gelb, blau nach 2 Std
0.15	orange	gelb
0.10	-	gelb

Viburnum lantana

1. Material: Blätter während der Blüte April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.65	-	blau nach 4 Std
0.58	orange	gelb
0.44	orange	gelb
0.39	orange	gelb
0.27	orange	blau nach 4 Std
0.22	orange	blau nach 4 Std
0.17	orange	gelb
0.09	-	gelb

2. Material: Blätter Mitte Mai

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.92	orange	-
0.76	orange	blau (0.80 Trioseredukton)
0.62	orange	blau
0.34	-	blau

3. Material: Blätter Mitte Juli

Aufarbeitung II, Chromatographie I unter CO_2-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.69	orange	blau
0.55	orange	-
0.42	orange	-
0.23	-	blau

Viola odorata

Material: Blätter April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR
0.40	gelb	gelb
0.36	orange	blau nach 5 min
0.26	gelb	gelb
0.10	-	gelb

Vitis vinifera

1. Material: Blätter Anfang Juli

Aufarbeitung II. Der Extrakt reagiert positiv mit WR und K. Mit Bariumazetat entsteht keine Fällung. Mit Bleiazetat erhält man eine gelbe Fällung. Diese wurde mit H_2S zerlegt. Nach Zentrifugieren und Eindampfen wurde nur ein geringer Rückstand erhalten.

Reaktionen: WR: orange, MR: gelb, K: violett, TR: farblos.

Die Mutterlauge der Bleifällung wurde mit Ammoniak neutralisiert. Die dabei entstehende Fällung wurde wie oben zerlegt und aufgearbeitet.

Reaktionen: WR: orange, K: violett, TR: farblos.

2. Material: Blätter April

Aufarbeitung II, Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	WR	MR	
0.48	orange	gelb	
0.31	orange	-	(0.37 Ascorbinsäure)
0.19	orange	-	
0.08	orange	gelb	

Der Rückstand der zerlegten 1. Bleifällung wurde mit Methanol ausgezogen. Die Lösung reagierte positiv mit WR, MR, K und TR.

Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K	
0.54	gelb	-	
0.37	blau nach 5 min	violett	(0.34 Ascorbinsäure)
0.04	gelb	-	

2. Bleifällung

Chromatographie II unter H_2S-Schutzgas

R_f	MR	K
0.34	blau nach 5 min	violett

Die 1. Bleifällung wurde nochmals gefällt und zerlegt. Sie ergab nur noch schwache Reaktion mit K. Wahrscheinlich wurde bei der 1. Bleifällung Ascorbinsäure mitgerissen.

8. Nachweismethoden

a) Tillmans Reagens

TR mit einem p_H-Wert von 4.2 wurde teilweise als Sprühreagens für Chromatogramme verwendet. Es reagiert mit allen Reduktonen unter sofortiger Entfärbung. Es entstehen weiße Flecken auf violettem Grunde, der jedoch rasch verblaßt. Bei geringer Substanzkonzentration sind die Flecken ziemlich undeutlich. Es wurde festgestellt, daß TR durch konzentrierte Salzsäure rasch entfärbt wird.

b) Kakothelin

Das Brucinderivat K wurde als Sprühreagens für Chromatogramme verwendet (in 0.1 %iger wässriger Lösung mit einem p_H-Wert von 4.0). Es entstehen violette Flecken auf gelbem Grunde, die auch bei geringer Substanzkonzentration wegen der Komplementärfärbung gut sichtbar sind.

Reduktion von K

Ascorbinsäurelösung wurde mit K unter Violettfärbung versetzt. Es wurde Kochsalz zugefügt, eine Anode eingeführt und über einen Kochsalzheber mit einer Kathode verbunden. Bei Stromdurchgang wird die Lösung entfärbt. Nach Abschalten des Stromes tritt erneute Violettfärbung ein, weil Kschneller, und zwar reversibel oxydiert wird, als die Ascorbinsäure.

Nachweis der Reduktone mittels K

Es wurden je 5 1 %iger Lösungen verschiedener Reduktone auf Chromatographierpapier aufgetragen und mit K-Lösung besprüht. Es traten folgende Reaktionen auf:

1. Ascorbinsäure	sofort violett
2. Trioseredukton	sofort violett
3. Reduktinsäure	sofort violett
4. Methylreduktinsäure	sofort violett
5. Isomethylreduktinsäure	negativ
6. Tetramethylreduktinsäure	sofort violett

Kakothelinreaktion mit Zuckern

Es wurden Lösungen von Lactose, Xylose, Mannit, Laevulose, Sorbit, Saccharose, Sorbose, Galaktose auf Papier aufgetragen und mit K besprüht. Es zeigten sich erst nach einigen Tagen schwache blaue Flecken.

c) Weygand-Reagens

Die Chromatogramme wurden mit einem Gemisch Methanol/Pyridin 1:1 (p_H = 5) besprüht, sofort anschließend mit einer 5 %igen Lösung von $TiCl_3$ (p_H = 1) in Wasser. Es entstehen gelbe oder gelbrote Flecken. Die Reaktion wird von vielen organischen Komplexbildnern gegeben. Außer bei den Reduktonen wurde bei Rutin [1]) eine orange Färbung festgestellt. Viele andere Flavonoide dürften diese Reaktion geben.

Nachweis der Reduktone mit WR

Es wurden je 5γ 1 %iger Lösungen verschiedener Reduktone auf Chromatographierpapier aufgetragen und mit WR besprüht. Es traten folgende Reaktionen auf:

1. Ascorbinsäure	sofort orange
2. Trioseredukton	sofort orange
3. Reduktinsäure	sofort orange
4. Methylreduktinsäure	sofort orange
5. Isomethylreduktinsäure	negativ
6. Tetramethylreduktinsäure	sofort orange

---

[1]) Dünnschichtchromatogramme von Rutin auf Kieselgel G:

R_f

0.22 Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1

0.01 Toluol/ Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1

d) Molybdän-Reagens

Als Sprühreagens wurde eine gepufferte Ammonmolybdatlösung verwendet (Heimann u. M. 1951). 3 ml Ammonmolybdatlösung (150 g Ammonmolybdat in 1 l 1 %igem Ammoniak) werden mit 2 ml Salzsäure/Natriumcitratpuffer p_H = 3.8 (Sörensen) und 2 Tropfen cc. H_2SO_4 vermischt. Der p_H-Wert von MR beträgt 3.8.

Molybdänreation mit Zuckern

Es wurden je 5 γ 1 %iger Lösungen verschiedener Zucker auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen. Es wurde im System BEW 4:1:5 entwickelt und mit MR besprüht.

1. Xylose	nach 6 Std	-	
2. Glukose	nach 6 Std	-	
3. Galaktose	nach 6 Std	-	
4. Saccharose	nach 6 Std	-	
5. Laevulose	nach 6 Std	0.23	blau
6. Lactose	nach 6 Std	-	
7. Sorbose	nach 6 Std	0.24	blau

Nachweis der Reduktone mit MR

Es wurden je 5γ 1 %iger Lösungen verschiedener Reduktone auf Chromatographierpapier aufgetragen und mit MR besprüht. Es traten folgende Reaktionen auf:

	sofort	nach 5 min	nach 5 Std
1. Ascorbinsäure	-	blau	blau
2. Trioseredukton	gelb	gelb	blau
3. Reduktinsäure	gelb	gelb	blau
4. Methylreduktinsäure	gelb	gelb	blau
5. Isomethylreduktinsäure	-	-	-
6. Tetramethylreduktinsäure	gelb	gelb	blau

e) Chinon

Die Papierchromatogramme wurden in Benzochinondampf gehängt (Zech 1959). Ascorbinsäure gibt eine braunviolette Färbung. Nach längerer Zeit treten auch bei anderen, nichtreduzierenden Substanzen Verfärbungen auf.

9. Trennmethoden

a) Papierchromatographie

Zur Trennung der Reduktone und der WR-positiven Substanzen mittels Papierchromatographie ist das System BEW 4:1:5 gut geeignet.

b) Dünnschichtchromatographie

Das System Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1 (Stahl u. M. 1961) auf Kieselgel G trennt WR-positiven Substanzen nicht, sie bleiben an der Startlinie (Ascorbinsäure R_f = 0.04).

Gut geeignet ist das System Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:3:1:1 (Stahl u. M. 1961). Die Flecken eines Pinus silvestris-Extraktes waren über die gesamte Laufstrecke verteilt. Die Flecken sind gut erkennbar und konzentriert.

BEW 4:1:5 trennt WR-positive Substanzen gut. Es wurde jedoch häufig Schwanzbildung festgestellt.

n-Butanol/Oxalsäure/Wasser liefert bei der Dünnschichtchromatographie 2 Lösungsmittelfronten und ist deshalb ungeeignet.

Dünnschichtchromatographie von Reduktonen

Es wurden 0.5 mg einer Lösung von 2 mg Substanz in 0.1 ml Wasser (Ascorbinsäure) bzw. Methanol (übrige Substanzen) aufgetragen. Das Chromatogramm wurde unter CO_2 mit BEW 4:1:5 entwickelt. Laufstrecke 10 cm, Laufzeit 4 Std.

	R_f	WR	MR
Ascorbinsäure	0.63	orange	blau nach 5 min
Trioseredukton	0.76	orange	blau nach 1 Std
Isomethylreduktinsäure	0.83	orange	-
Trimethylreduktinsäure	0.95	orange	blau nach 5 min
Reduktinsäure	0.78	orange	blau nach 1 Std
Methylreduktinsäure	0.84	orange	blau nach 1 Std

c) Trennung von Ascorbinsäure an Zellulosesäulen

Versuch 1

Eine Säule 30 x 1 cm wurde mit Zellulosepulver S & S 123 vollständig gefüllt und auf 15 cm zusammengestaucht. Die Säule wurde unten mit einem Wattepfropfen verschlossen.

Von einem BEW 4:1:5 Gemisch wurde erst die untere, dann die obere Phase durchlaufen gelassen. Es wurde ein Überdruck von 1 Atm angewendet. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 20 Tropfen/min.

Eine kleine Spatelspitze Ascorbinsäure (5 mg) wurde in wässrigem Butanol gelöst und auf die Säule gegeben und mit oberer Phase von BEW 4:1:5 durchgewaschen. Das Eluat wurde mit einem Fraktionssammler zu je 2 ml aufgefangen.

1. Eluat 16 ml: enthält keine Ascorbinsäure
2. Eluat 14 ml: enthält Ascorbinsäure
3. Eluat enthält keine Ascorbinsäure

Versuch 2

Eine Säule 30 x 1 cm wurde mit Zellulosepulver S & S 123 gefüllt und auf die Hälfte zusammengestaucht. Es wurden 10 ml BEW 4:1:5 untere Phase, aufgegeben. Die Menge reichte aus, um die Füllung zu durchtränken. Anschließend wurden 20 ml BEW 4:1:5 obere Phase aufgegeben.

Es wurde unter 0.8 atü eluiert. Dann wurden 1.4 mg Ascorbinsäure und 1.4 mg Triosereduktion in 1 ml BEW 4:1:5 obere Phase gelöst, aufgegeben, mit BEW 4:1:5 obere Phase eluiert und die Eluate im Fraktionssammler aufgefangen. Die Eluate wurden mit K auf reduzierende Wirkung geprüft.

1. Eluat 21 ml: negativ
2. Eluat 9 ml: positiv
3. Eluat 3 ml: negativ
4. Eluat 15 ml: positiv

folgende Eluate : negativ

Es konnte also eine Trennung von Ascorbinsäure und Triosereduktion erreicht werden.

d) Polyamidsäulen

Polyamidsäulen eignen sich sehr gut für die Trennung der Blattfarbstoffe. Durch Nachwaschen mit Methanol trennen sich die Karotinoide in kurzer Zeit vom Chlorophyll. Die Chlorophylle lassen sich durch Methanol mit 10 - 20 % Wasserzusatz trennen (Arbeitsvorschrift s. S. 78 unter "Pinus silvestris).

Ascorbinsäure, die auf eine Polyamidsäule gebracht wurde, konnte durch Methanol, Methanol + 10 % Eisessig, Wasser und n-Butanol nicht ausgewaschen werden.

Dagegen lassen sich die mit WR reagierenden Substanzen durch Polyamidsäulen trennen.

e) Bleifällungen

Zur Gewinnung von Pflanzeninhaltsstoffen werden häufig Bleifällungen angewendet; so auch bei der Gewinnung der Ascorbinsäure. Der Methode der Bleifällung haften jedoch Mängel an. Wir stellten fest, daß in manchen Pflanzenauszügen teilweise bereits bei einem p_H-Wert von 5 mitgefällt wird (reine Ascorbinsäure fällt bei p_H = 7.5). Bei der Zerlegung der Bleisalze durch H_2S traten oft hohe Verluste infolge Adsorption durch Bleisulfid ein. Zerlegung mit Mineralsäuren hat den Nachteil, daß Salze in den Extrakt eingeschleppt werden.

Zusammenfassung

In der chemischen Literatur ist eine sehr große Anzahl von Veröffentlichungen über Ascorbinsäure erschienen. Allein die Arbeiten über Nachweis- und Bestimmungsmethoden sind kaum übersehbar. Da in zusammenfassenden Referaten nur einige der wichtigsten Methoden aufgeführt sind, wurde in Kapitel 2 versucht, eine möglichst vollständige Systematik der Nachweismethoden aufzustellen. Einige Methoden, die sich für die Titration der Ascorbinsäure nicht durchsetzten, erwiesen sich als geeignet für den papierchromatischen Nachweis der Ascorbinsäure.

Die Bestimmungsmethoden wurden eingeteilt in chemische Methoden, physikalische Methoden und Methoden zur Abtrennung störender Substanzen.

Sehr zahlreich sind auch die in der Literatur angeführten Bestimmungen von Ascorbinsäure in Pflanzen. Die meisten Angaben beziehen sich auf Nahrungsmittel. Eine geringe Anzahl von Arbeiten befassen sich mit der mitteleuropäischen Flora. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3 aufgeführt.

Ein Vergleich der Bestimmungsmethoden zeigt eine gewisse Abhängigkeit der gefundenen Ascorbinsäurewerte von der Bestimmungsmethode:

Methode I gibt bei	x %	der Bestimmungen höhere Werte als Methode II
MP, CuOx, TR	75	MP, TR
MP, CuOx, TR	100	ES, TR
TR	100	Polarographie
TR	70	MP, CuOx, TR
TR	80	BioT

Wenn die unterschiedlichen Ascorbinsäurewerte durch störende reduzierende Substanzen hervorgerufen werden, müßten die Methoden, die die geringeren Werte liefern, die genaueren sein.

Aus der Beobachtung, daß die biologische und die polarographische Methode meist niedrigere Werte liefert, kann man auf das Vorkommen solcher reduzierender Substanzen schließen. Allerdings muß beachtet werden, daß der Ascorbinsäuregehalt in den einzelnen Pflanzen großen Schwankungen unterworfen ist. Für die polarographische Methode gibt es nur eine kleine Anzahl berichteter Bestimmungen, so daß man ihre Genauigkeit durch Vergleich mit anderen Methoden nur schwer beurteilen kann.

Das Vorkommen von Reduktonen in Pflanzen wird verschiedentlich in der Literatur erwähnt. Isoliert wurden Methylreduktinsäure, Dioxymaleinsäure, Puberulsäure und Puberulonsäure (s. Kap. 4).

In verarbeiteten Lebensmitteln vermutet man das Vorkommen von Reduktonen. Es wurden jedoch noch keine Reduktone hieraus isoliert.

Im Verlauf der Arbeit wurden folgende 102 Pflanzenarten chromatographisch auf das Vorkommen von Reduktonen geprüft. Es bedeutet:

I Pflanzenart
II Anzahl der WR-positiven Substanzen
III Anzahl der MR-positiven Substanzen (Blaufärbung innerhalb einiger Std)
IV Gegenwart von Ascorbinsäure (x)
B Blätter
F Früchte, Beeren oder Scheinfrüchte

I	II	III	IV
Acer platanoides B	5	1	
Achillea millefolium B	3	2	x
Aesculus hippocastanum B	4		
Alnus glutinosa B	1		
Angelica silvestris B		2	x
Arctium tomentosum B	3	2	
Armeria maritima B		1	
Armoracia rusticana B	2	1	

I	II	III	IV	
Asarum europaeum B	4	1		
Asperula odorata B	2	2		
Beta vulgaris B			x	
Betula alba B	5	3		
Boletus variegatus				
Brassica oleracea botrytis	3	3	x	Blüten
Brassica oleracea gemmifera B			x	
Bryonia dioica B	3			
Bupleurum stellatum B	2	2	x	
Camellia sinensis	3			ferment. B
Campsis radicans B	4			
Carpinus betulus B	2	2	x	
Citrus aurantium F	3		x	
Citrus limonum F	6	3	x	
Corylus avellana B	3	1		
Dahlia variabilis B	3	1		
Daphne mezereum B	3		x	
Delphinium elatum B	5			
Dicentra spectabilis B		2		
Digitalis lutea B	4	3		
Drosera rotundifolia B		2	x	
Dryopteris filix-mas B	4			
Euphorbia spez. B	1	2		
Evonymus europaea B	3			
Forsythia suspensa B	6	4	x	
Fragaria vesca B	10	3	x	
Gentiana lutea B	2			
Hedera helix B		2		
Helianthemum nummularium B	4	1		
Hepaticae Thallus				
Hippophae rhamnoides B	4			
Hippophae rhamnoides F			x	
Hypericum perforatum B	3	2		
Ilex aquifolium B	5			
Impatiens nolitangere B	2	2		
Iris pseudacorus B	4			
Iris sibirica B	2	4	x	
Juglans regia B	1	1		
Juncus effusus B	1			
Kaffee (geröstete Bohnen)	4			
Kakao (Handelsware)				
Lavandula officinalis B	2	1		
Lupinus luteus B	1	1		
Mahonia aquifolium B	5	3		
Malva neglecta B	3	2		
Mimosa pudica B	2	1	x	
Narcissus pseudonarcissus B	6	2	x	
Nicotiana tabacum, ferm. B	3			
Nuphar luteum B	4	3		
Oenothera biennis B	3			
Oxalis acetosella B	6	3		
Papaver rhoeas B	2			
Paeonia albiflora B		3		
Paprikaschoten	5			

I	II	III	IV
Paris quadrifolia B	1	1	x
Phragmites communis B	3		
Phyteuma nigrum B	3	2	
Pinus silvestris B	6		x
Pisum sativum B			x
Plantago lanceolata B	2	1	
Plantanus orientalis B	3	2	x
Polemonium coeruleum B	2	1	
Polygonatum multifolium B	2	3	x
Primula spez. B	2	2	x
Prunus domesticus F (unreif)			
Quercus robur B	1	3	
Raphanus sativus (Wurzel)		1	
Rhamnus cathartica B	6	3	x
Rheum rhabarbarum B	1	1	x
Robinia pseudacacia B	6	2	x
Rubus idaeus B	3		
Rumex acetosa B	4	3	x
Salix aurita B	1	2	
Sarothamnus scoparius B	3	3	x
Saxifraga hypnoides B	5	2	x
Sedum acre B	3	2	x
Solanum tuberosum B	1	1	
Sorbus aucuparia B	3	3	
Sorbus aucuparia F	1	2	x
Solidago virgaurea B	1		
Sphagnum palustre Thallus		3	x
Spinacea oleracea B			
Syringa vulgaris B	8	2	x
Taraxacum officinale B	1		
Thuja orientalis B	3		x
Thymus serpyllum B	6	1	
Tilia platyphyllos B			
Trollius europaeus B	3	1	
Tulipa gesneriana B	6		
Urtica dioica B		1	
Verbascum nigrum B	4	2	
Viburnum lantana B	6	3	
Viola odorata B	3	1	x
Vitis vinifera B	4	1	x

Zur Identifizierung der Inhaltsstoffe wurde zunächst WR verwendet, welches zum Nachweis der Reduktone empfohlen wird (Weygand u. M. 1952). Es wurde jedoch festgestellt, daß dieses Reagens nicht spezifisch für Reduktone ist. Fast in jedem Pflanzenextrakt sind mehrere Substanzen enthalten, die mit WR reagieren. In Erdbeerblättern sind mindestens zehn derartige Stoffe enthalten. Vermutlich gehört mindestens ein Teil dieser Stoffe in die Gruppe der Flavonoide.

Wir prüften Rutin und stellten eine Gelbfärbung mit WR fest (s. S. 101). Wir nehmen an, daß WR zum Nachweis des Vitamin P-Komplexes geeignet ist, welcher bekanntlich mehrere Flavonoide umfaßt.

Eine statistische Auswertung der Chromatogramme ergibt ein gehäuftes Auftreten von WR-positiven Substanzen bei folgenden R_f-Werten (s. Abb. 4 und 5):

Dünnschichtchromatographie BEW 4:1:5	Papierchromatographie BEW 4:1:5	Papierchromatogramm eines Fragariaauszuges zum Vergleich
0.06		0.02
0.10	0.09	0.10
0.14	0.15	0.16
0.19	0.20	0.22
0.24	0.27	0.27
0.32	0.35	0.33
0.40	0.41	0.38
0.48	0.44	0.44
0.50	0.48	0.50
0.52	0.56	-
0.57	0.58	0.59
0.59	0.65	-
0.66	0.69	-
0.80	0.73	-
0.85	0.87	-
0.92	0.92	-

Als weiteres Reagens wurde Ammonmolybdat herangezogen, das Heimann u. M. (1951) zum Nachweis für Ascorbinsäure empfehlen. Das MR gibt mit Ascorbinsäure innerhalb weniger min eine Blaufärbung, mit Trioseredukton, Reduktinsäure und Methylreduktinsäure zunächst eine Gelbfärbung, die im Verlauf von einigen Std in blau übergeht. Laevulose und Sorbose geben mit MR ebenfalls eine Blaufärbung, die sich jedoch erst nach 6 Std zeigt. Eine Gelbfärbung geht nicht voraus.

Zahlreiche Pflanzeninhaltsstoffe, die mit WR eine Gelb- oder Orangefärbung geben, zeigen auch mit MR eine Gelbfärbung, die aber nicht in blau übergeht. Zweifellos handelt es sich dabei um die Bildung eines gefärbten Metallkomplexes.

Bei Fragaria, Nuphar, Polygonatum, Saxifragia und Verbascum wurde je 1 Substanz beobachtet, deren gelbe MR-Reaktion nach 2 - 12 Std in blau übergeht. Der R_f-Wert schwankt im Papierchromatogramm BEW 4:1:5 von 0.17 bis 0.22. Die Reaktion ist also reduktonähnlich. Es ist noch unbekannt, um welche Substanz es sich hierbei handelt.

Eine der Ascorbinsäure analoge Reaktion (Blaufärbung nach einigen min) wurde nur einmal und zwar bei Bupleurum (R_f = 0.20 Papierchromatographie BEW 4:1:5) und Primula (R_f = 0.23 dasselbe System) beobachtet.

Die Häufigkeit sämtlicher mit MR unter Blaufärbung reagierender Substanzen wurde in Abhängigkeit von ihrem R_f-Wert der Papierchromatogramme graphisch dargestellt (s. Abb. 6 und7). Es ergeben sich folgende Maxima:

R_f: 0.09 - 0.13
0.22 - 0.24
0.35 - 0.37

Die R_f-Werte 0.35 - 0.37 entsprechen der Ascorbinsäure. Bei den übrigen Werten handelt es sich nicht um Reduktone, da keine entsprechenden Werte bei denjenigen Chromatogrammen auftraten, die mit K besprüht wurden.

Das klassische Redukton-Nachweismittel TR ist für die Papierchromatographie wenig geeignet, da es oft bereits durch Säuren entfärbt wird und auf diese Weise Reduktone vortäuschen kann. Außerdem ist die Farbveränderung bei geringem Reduktongehalt nur schwer erkennbar und unbeständig.

TR wurde nur in vereinzelten Fällen verwendet.

Als gut geeignet zum Redukton-Nachweis zeigte sich K. Es reagiert mit allen geprüften Reduktonen unter sofortiger Violettfärbung. Die Verfärbung beruht auf einer reversiblen Reduktion. Sie läßt sich durch anodische Oxydation wieder rückgängig machen. Leider stießen wir erst im späteren Verlauf der Arbeit auf dieses Reagens, so daß nur ein Teil des Pflanzenmaterials mit K geprüft werden konnte. Es zeigte sich, daß die K-Flecken im Vergleich zu WR nur noch recht spärlich auftreten. Eine eindeutige Reaktion findet man nur beim R_f-Wert der Ascorbinsäure, (Angelica, Brassica, Drosera, Hippophae, Mimosa, Pinus, Robinia, Sphagnum, Thuja, Vitis). In einigen Fällen treten jedoch auch bei anderen R_f-Werten violette Verfärbungen auf. Die R_f-Werte betrugen auf dem Papierchromatogramm BEW 4:1:5 bei Brassica 0.26,und 0.13, bei Robinia 0.23 und 0.17, bei Sphagnum 0.16. In diesen Fällen wurde versucht, durch Säulenchromatographie und Fällungen reduzierende Stoffe anzureichern (s. unten).

Nach einer weiteren Methode wurden die getrockneten Papierchromatogramme in eine Atmosphäre von p-Benzochinondampf gehängt. Hierbei treten wieder mehrere Zonen auf. Man muß schließen, daß diese Reaktion nicht charakteristisch für Reduktone ist.

Angelica silvestris

Der Kochextrakt zeigt im Papierchromatogramm mit MR und K lediglich Ascorbinsäure (R_f = 0.49). Die Reaktion mit MR ist etwas verzögert.

Bei der Auftrennung des Pflanzenextraktes fällt Ascorbinsäure bereits im sauren Bereich mit Bleiazetat. Die mit H_2S zerlegte Fällung stimmt in R_f-Wert (0.51) und Reaktionen mit K und MR mit Ascorbinsäure überein. Die neutrale Bleifällung liefert einen R_f-Wert von 0.34, der tiefer als Ascorbinsäure 0.51 liegt, die Reaktionen stimmen jedoch mit Ascorbinsäure überein.

Reine Ascorbinsäure fällt mit Bleiazetat im neutralen Bereich aus. Es ist anzunehmen, daß im Pflanzenextrakt Ascorbinsäure bereits im sauren Gebiet durch Bleiazetat zusammen mit Begleitstoffen teilweise mitgefällt wird.

Brassica oleracea botrytis
Methanolischer Blumenkohlextrakt lieferte im Papier- und Dünnschichtchromatogramm R_f-Werte, die mit WR, MR, K und Ch positiv reagierten und unterhalb derjenigen von Ascorbinsäure lagen. Fällungen des Extraktes mit Isopropanol bei Temperaturen des Trockeneises lieferten im Dünnschichtchromatogramm einen R_f-Wert unterhalb der Ascorbinsäure (WR und K positiv), im Wiederholungsfalle jedoch Übereinstimmung mit Ascorbinsäure. Möglicherweise liegt im rohen Pflanzenextrakt eine gebundene Ascorbinsäure vor, die aber ihre reduzierende Eigenschaft beibehalten hat.

Bupleurum stellatum
Im Extrakt ist eine Substanz neben Ascorbinsäure enthalten, die im R_f-Wert tiefer als letztere liegt, mit WR unter Gelbfärbung und mit MR unter Blaufärbung in einigen min reagiert.

Camellia sinensis
Abkochungen von schwarzem und grünem Tee zeigten keine Hinweise auf stark reduzierende Substanzen. Auch die mit H_2S zerlegten Bleifällungen ließen keine Reduktone erkennen. Bei der K-Reaktion beobachtet man manchmal eine schwach bräunlichviolette Färbung, die jedoch verzögert auftritt und keinen Hinweis auf Reduktone darstellt.

Citrus limonum
Papierchromatographisch läßt sich außer Ascorbinsäure kein Reduktion feststellen. Die mit MR reagierenden Substanzen werden durch Bariumazetat nicht gefällt, wohl aber durch Bleiazetat bei $p_H = 7$. Ascorbinsäure wird bei $p_H = 5$ nicht gefällt. Bei der sauren Bleifällung erhält man durch Zerlegung mit HCl eine Substanz der empirischen Formel $C_8H_{14}O_7$, die ein Dicyclohexylaminsalz der empirischen Formel $C_{20}H_{35}O_7N$ liefert. Die Substanz hat keine reduzierende Wirkung.

Möglicherweise handelt es sich um ein Pektinabbauprodukt, da man bei Zerlegung der Fällung mit H_2S nicht diese, sondern eine hochmolekulare Substanz erhält.

Kaffee

Chromatographisch wurden keine Reduktone entdeckt. Eine wässrige TR-Lösung wird durch Schütteln mit gemahlenem Bohnenkaffee entfärbt. Auf diesem Effekt dürfte die von einigen Autoren vermutete Reduktionswirkung von Bohnenkaffee beruhen. Es ist anzunehmen, daß die TR-Lösung adsorptiv entfärbt wird. Dasselbe wurde bei Kakao beobachtet.

Mimosa pudica

Chromatographisch wurden keine sicheren Hinweise auf Reduktone außer Ascorbinsäure entdeckt.

Robinia pseudacacia

Die rohen Pflanzenextrakte lassen chromatographisch keine Schlüsse auf das Vorhandensein von Reduktonen außer Ascorbinsäure zu. Bei der sauren Bleifällung fällt bereits Ascorbinsäure. Bei der neutralen Bleifällung, die mit H_2S zerlegt wurde, traten Flecken mit K auf, die unterhalb des R_f-Wertes der Ascorbinsäure lagen. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich auch in diesem Falle um Ascorbinsäure handelt, da bei einer Wiederholung die K-Flecken in ihrem R_f-Wert mit der Ascorbinsäure übereinstimmten (0.34 im System BEW 4:1:5, Papierchromatogramm). Um festzustellen, ob es sich bei der Substanz vom R_f-Wert 0.34 tatsächlich um Ascorbinsäure handelt, wurde das Papierchromatogramm an der betreffenden Stelle ausgeschnitten und eluiert. Im UV-Spektrum zeigte sich das Maximum der Ascorbinsäure von 250 m . Außerdem traten jedoch noch ein Maximum von 208 m und ein kleineres von 315 m auf. Es dürfte sich um Verunreinigungen handeln.

Sphagnum palustre

Der wässrige Extrakt zeigt außer Ascorbinsäure mit K einen schwachen Fleck mit tieferem R_f-Wert. Die Aufarbeitung der Bleifällungen brachte jedoch nur Ascorbinsäure zu Tage.

Vitis vinifera
Auch bei Weinblättern fällt Ascorbinsäure bereits mit Bleiazetat im sauren Medium. Weitere reduzierende Substanzen wurden nicht festgestellt.

Primula
Der Extrakt zeigte außer Ascorbinsäure eine zweite Substanz, die rasch mit MR unter Blaufärbung reagiert.

Zur Auftrennung der WR-positiven Substanzen erwies sich die Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G im System Äthylazetat/Methyläthylketon/Ameisensäure/Wasser 5:4:1:1 als gut geeignet. Die R_f-Werte verteilen sich über die gesamte Laufstrecke. Für Dünnschichtchromatographie eignet sich auch das System BEW 4:1:5; die Flecken sind jedoch weniger scharf abgegrenzt, als bei der Verwendung obigen Systems. Toluol/Äthylformiat/Ameisensäure 5:4:1 ist ungeeignet.

Für die Entwicklung der Papierchromatogramme wurde ausschließlich BEW 4:1:5 verwendet. Um die Papierchromatographie auf einen präparativen Maßstab zu übertragen, prüften wir die Verwendbarkeit von Zellulosesäulen. Trioseredukton und Ascorbinsäure konnten gut voneinander getrennt werden. Ferner wurde die Verwendbarkeit von Polyamidpulver als Säulenfüllung geprüft. Ascorbinsäure wird stark adsorbiert und läßt sich nur schwierig auswaschen. Die WR-positiven Substanzen lassen sich dagegen gut trennen. Auch beobachteten wir an Polyamidsäulen eine Auftrennung der Blattfarbstoffe in überraschend kurzer Zeit (s. Abb. 9). Die Karotinoide trennen sich von den Chlorophyllen durch Elution mit Methanol. Die Chlorophylle lassen sich auftrennen durch 80 %iges wässriges Methanol oder durch Azeton.

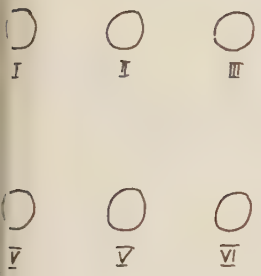
Abschließend seien noch die Methoden zum Schutz der Pflanzenextrakte vor Oxydation aufgeführt.

Kleinere Materialmengen (meist Blätter) wurden in Trockeneis eingefroren und konnten leicht im Mörser zerkleinert werden. Ein Zusatz von etwas Trockeneis verhindert den Luftzutritt. Größere Pflanzenmengen wurden im Starmix unter Methanolzusatz zerkleinert um Oxydationsfermente zu zerstören. Anschließend wurden die Extrakte im Rotationsvakuumverdampfer bei Temperaturen nicht über 50° eingeengt.

Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte in Zylindern, die mit CO_2 oder H_2S als Schutzgas gefüllt waren. Die Trocknung der Chromatogramme wurde im CO_2-Strom vorgenommen.

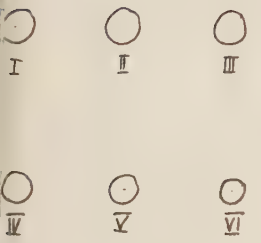
Abbildungen

Abb.1 Molybdän-Reagens nach 1 min



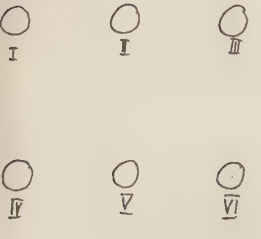
I schwach blau
II dunkel gelb-orange
III hell orange
IV hell orange
V farblos
VI hellorange

Abb.2 Molybdän-Reagens nach 3 Std



I hellblau
II bräunlich blau
III bräunlich blau
IV hellblau
V farblos
VI hellblau

Abb.3 Tillmans' Reagens



I Ascorbinsäure (farblos)
II Trioseredukton (farblos)
III Reduktinsäure (farblos)
IV Methylreduktinsäure (farblos)
V Isomethylreduktinsäure (violett)
VI Tetramethylreduktinsäure (farblos)

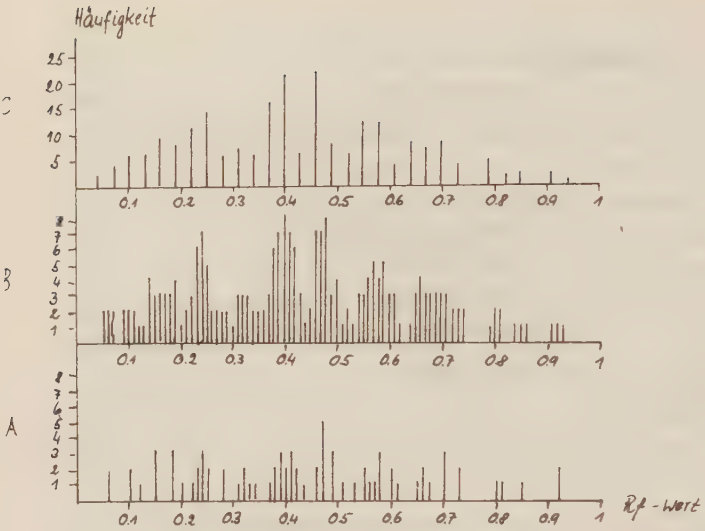


Abb.4 Häufigkeit der WR-positiven Substanzen im Dünnschichtchromatogramm. A Häufigkeit der Einzelwerte, B Häufigkeit über 3 gemittelte Werte C Addition je 3 benachbarter Mittelwerte

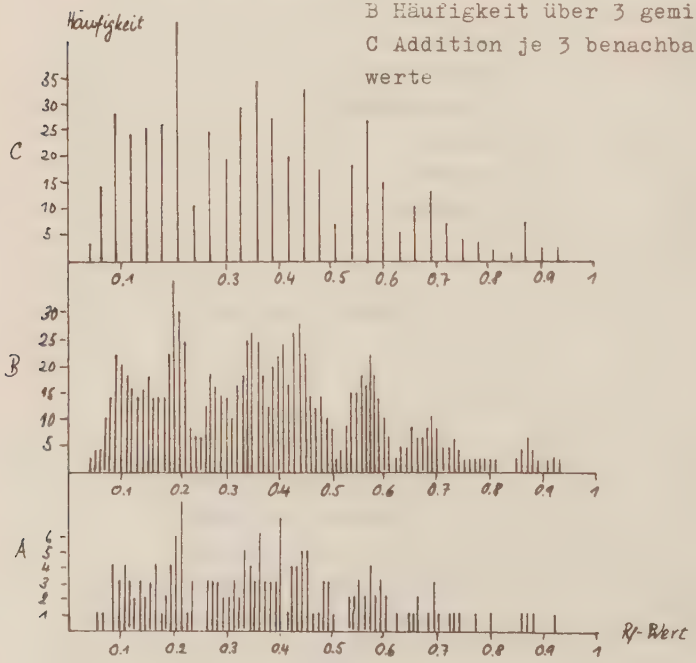


Abb.5 Haufigkeit der WR-positiven Substanzen im Papierchromatogramm. A, B, C siehe Abb.4.

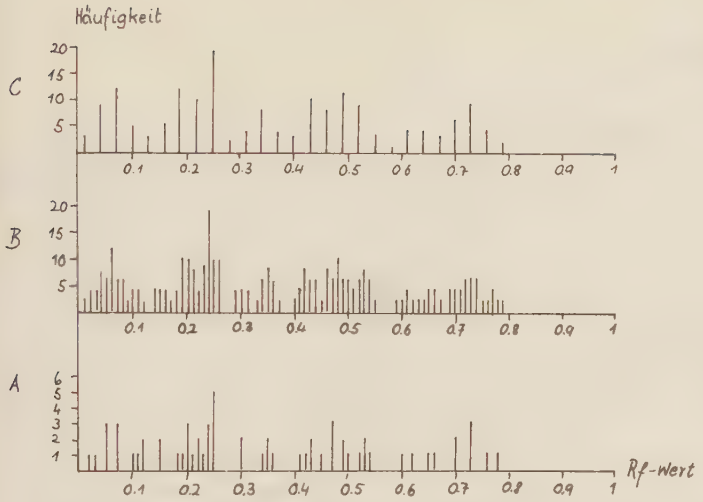


Abb.6 Häufigkeit der MR-positiven Substanzen im Dünnschichtchromatogramm. A, B, C siehe Abb.4

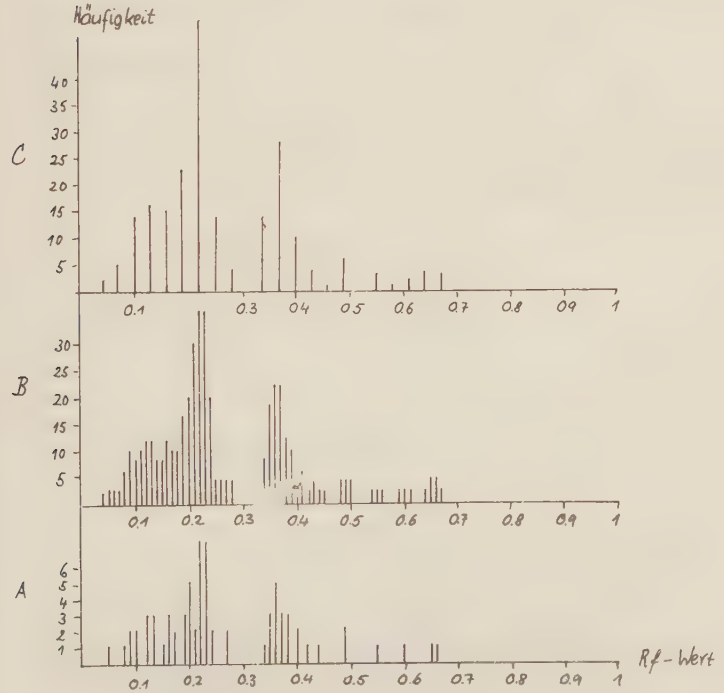


Abb.7 Häufigkeit der MR-positiven Substanzen im Papierchromatogramm. A, B. C siehe Abb. 4.

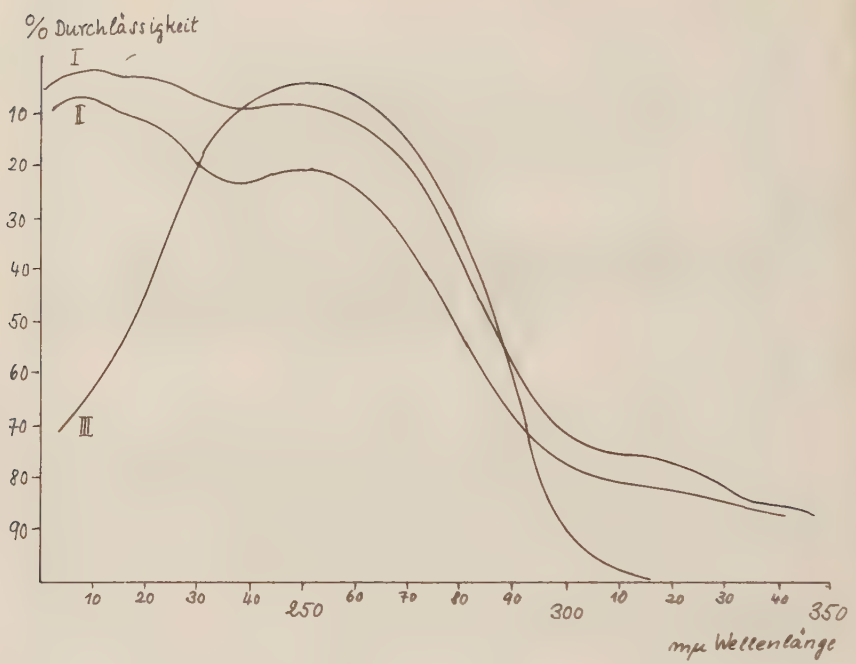


Abb. 8. UV Spektrum eines Extraktes von Robinia pseudoacacia (15.Material). I,II Eluate verschiedener Konzentration, III Ascorbinsäure.

Abb. 9. Trennung eines methanolischen Extraktes von Pinus silvestris an einer Polyamidsäule. Das Elutionsmittel

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

P.Abenius, H.Söderbaum 1891, Ber. 24, 1381
M.Abramov, Y.Kadyrov 1956, C.A. 51, 5366, (1957)
G.Bacco 1953, C.A. 47, 8164, (1953)
A.Baeyer 1863, Ann. 127, 13
E.Bamberger, M.Kitschelt 1892, Ber. 25, 134
S.Banerjee, P.Mitra, H.Chattopadhyay 1958, C.A. 53, 5426
M.Barakat, M.Shebab, M.El Sadr 1955, Analyst 80, 828
M.Barakat, El Wahab, El Sadr 1955, Anal. Chem. 27, 536
I.Baraud 1951, Bull.Soc.Chim. 1951, 837
K.Basr, M.Nath 1938, J.Indian Chem.Soc. 15, 133
A.v.Bayer, B.Homolka 1883, Ber. 16, 2218
N.Bezsonoff 1936, Vitaminf. 5, 193
H.Björnsson, H.Larsen 1944, Ch.Z. 1944 II, 1288
T.Birch, L.Harris, S.Ray 1933, Biochem.J. 27, 590
K.Bogdanski 1957, C.A. 52, 13896, (1958)
F.Bukatsch 1939, Z.Physiol.Chem. 262, 20
F.Bukatsch 1943, Vit.u.Horm. 4, 192
R.Charonnat, L.Bezanger 1958, C.A. 53, 1449, (1959)
Y.Chen, F.Isherwood, L.Mapson 1953, Biochem.J. 55, 821
W.Cocker, D.Jenkinson, P.Schwarz 1953, J.Chem.Soc.(London) 1953, 1628
G.Condorelli 1957, C.A. 52, 9868, (1958)
J.Cook 1951, J.Chem.Soc.(London) 1951, 503
A.Damanski, S.Stanimirovic 1955, Bull.Soc.Chim.Biol. 37, 881
A.Damanski, F.Pazarincevic 1959, Bull.Soc.Chim.Biol. 41, 611
W.Dewjatnin, W.Doroschenko 1935, Biochem.Z. 280, 118
T.Ebihara 1939, C.A. 33, 5422, (1939)
M.v.Eckelen 1934, Acta Brevia Neerland.Physiol.Pharmacol. Microbiol. 4, 137
B.Eistert, R.Wollheim 1955, Angew.Chem. 67, 309
M.Elridi, R.Moubasher, Z.Husan 1950, Science 112, 751
A.Emmerie 1934 (a), Biochem.J. 28, 268
A.Emmerie 1934 (b), Ch.Z. 1935 I, 2190
A.Emmerie, M.v.Eckelen 1936, Biochem.J. 30, 25

C.Enders 1943, Biochem.Z. 314, 389
G.Errera 1913, Gazz.Chim.Ital. 43 I, 588
H.v.Euler,C.Martius 1933, Ann. 503, 73
H.v.Euler, H.Hasselquist 1950, Reduktone Sammlg Chem. Vortr. Stuttgart, Heft 50
H.v.Euler, B.Eistert 1957, Chem.u.Biochem.d.Reduktone Stuttg.
K.Evelyn 1936, J.Biol.Chem. 115, 163
H.Fenton 1894, J.Chem.Soc. 65, 899
G.Franchi 1954, C.A. 48, 14118, (1954)
A.Fujita, T.Ebihara 1936, Biochem.Z. 290, 182
C.Gannon, McGovern 1938, Proc.Soc.Exptl.Biol.Med. 38, 267
M.Gatet 1938, Enzymologia 6, 375
K.Gosh 1947, J.Indian Chem.Soc. 24, 323
H.de Graaf, H.Boorsma 1938, C.A. 33, 671, (1939)
E.Günther, E.Heeger, C.Rosenthal 1952, Pharmazie 7, 24
L.Harris, L.Mapson, Y.Wang 1942, C.A. 36, 6184 (1942)
B.Hartong 1948, C.A. 43, 3970 (1949)
W.Heimann, R.Strohecker, F.Matt 1953, Z.Lebensm.Unters.97,263
J.Heller 1837, Ann. 24, 1
E.McHenry, H.Graham 1934, Can.Chem.Metall. 18, 242
G.Hesse, F.Reicheneder 1936, Ann. 526, 252
G.Hesse 1939, Biochem.Z. 303, 152
G.Hesse, K.Böckmann 1948, Ann. 563, 37
G.Hesse, F.Urbanek 1957, Ann. 604, 47
G.Hesse, S.Banerjee, Schildknecht 1957, Festschrift A.Stoll. 444
E.Hewston, M.Fisher, E.Orent-Keiles 1951, C.A. 47, 9512 (1953)
I.Holker 1955, J.Chem.Soc. 1955, 579
R.Indovina, F.Manfroi 1938, C.A. 33, 2928 (1939)
P.Karrer 1950, Helv.Chim.Acta 33, 1711
W.Karrer 1958, Konstit.u.Vork.d.organ.Pflanzenstoffe, Basel
K.Key, G.Elpich 1931, Biochem.J. 25, 888
M.Khomutova 1947, C.A. 43, 1822 (1949)
G.Klein 1933, Handbuch d. Pflanzenanalyse Bd.3/II (Wien)
A.Klose, J.Peat, H.Ferold 1948, Plant.Physiol. 23, 133
R.Koenig, T.Schiefelbusch, C.Johnson 1943, C.A. 37, 2404
A.Kolesnik 1938, C.A. 34, 1698 (1940)

A.Kosch 1939, Handbuch d.dt.Arzneipfl. Berlin
E.Kratinova 1939, C.A. 34, 2009 (1940)
G.Krijt 1942, Arch.Neerl.Physiol. 26, 457
W.Kröner, H.Lamel 1941, Vit.u.Horm. 1, 282
A.Kuhn, G.Schäfer 1938, Madaus Jahresber. 2, 42
R.Kuhn, K.Wallenfels 1939, Ber. 72, 1407
A.Kuhn, M.Gebhard 1942, Vit.u.Horm. 2, 264
M.Kutacek, M.Valenta,F.Icha 1957, Experientia 13, 284
M.Kutacek, M.Valenta,F.Icha 1958, C.A. 53, 2388 (1959)
H.Leonhard, W.Moser 1941, Z.Anal.Chem. 122, 3
J.Lerch 1862, Ann. 124, 36
L.Levy 1943, Biochem.J. 37, 714
E.Loewenstein 1940, C.A. 35, 3276 (1941)
I.Lugg 1942, Austr.J.Exptl.Biol.Med.Sci. 12, 343
M.Malahar, B.Guha 1958, C.A. 53, 9390 (1959)
L.Mapson 1943, Nature 152, 13
L.Mapson, S.Partridge 1949, Nature 164, 479
E.Martini, A.Bonsignore 1934, Biochem.Z. 273, 170
W.Mayer, B.Bachmann, F.Kraus 1955, Ber. 88, 316
J.Melville, G.Richardson 1934, Biochem.J. 28, 1565
E.Merck 1935, Jber. 49
W.Meyer, R.Weiss 1956, Angew.Chem. 68, 680
F.Micheel 1933, Ber. 66, 1291
M.Miller 1947, Food Research 12, 343 (1947)
M.Mills, C.Damron, J.Roe 1949, Analyt. Chem. 21, 707
H.Moldtmann 1939, Planta 30, 297
R.Müller, H.Plieninger 1959, Chem.Ber. 92, 3016
G.Nebbia 1958, C.A. 53, 20215 (1959)
E.Nelson, C.Browne 1929, J.Am.Chem.Soc. 51, 830
R.Nietzki, T.Benckiser 1887, Ber. 18, 507
S.Ogawa 1953, J.Pharm.Soc.Jap. 73, 59; C.A. 48, 3260 (1954)
M.Ost 1879, Journ.pr.Chem.(N.F.) 19, 203
M.Ott 1938, Angew.Chem. 51, 537
M.Ott 1941, Angew.Chem. 54, 170
Z.Padr, M.Schmid, V.Sicho 1955, Naturwiss. 42, 210
B.Pecherer, L.Jampolsky, H.Wuest 1948, J.Am.Chem.Soc. 70, 2587
E.Pittarelli 1936, Biochem.Terap.Sper. 22, 100

A.Pollard, M.Kieser, J.Steedman 1944, J.Soc.Chem.Ind.63,215
Z.Prochazka, S.Koristek 1951, C.A. 49, 7765 (1955)
Z.Prochazka, V.Sanda, F.Sorm 1956, C.A. 50, 12970 (1956)
Z.Prochazka, V.Sanda 1957, C.A. 51, 13843 (1957)
Z.Prochazka, V.Sanda 1958, C.A. 53, 8255 (1959)
W.Quensel, K.Wachholder 1935, Z.Physiol.Chem. 231, 65
H.Raudnitz, 1957, C.A. 52, 4757 (1958)
E.Reedman, E.McHenry 1938, Biochem.J. 32, 85
W.Ruhland 1958, Handbuch d.Pflanzenphysiologie Bd VI
T.Reichstein, R.Oppenauer 1933, Helv.Chim.Acta 10, 988
T.Reichstein, R.Oppenauer 1934, Helv.Chim.Acta 17, 390
J.Renz 1936, Z.Physiol.Chem. 244, 153
E.Robertson 1934, J.Soc.Chem.Ind. 53, 277
I.Roe 1938, J.Biol.Chem. 123, C III
I.Roe, C.Kuether 1942, C.A. 36, 1971 (1942)
L.Rosenthaler 1938, Z.Vitaminf. 7, 126
L.Rosenthaler 1939, C.A. 34, 2876 (1940)
T.Sabalitschka 1947, Pharmazie 2, 159
G.Saveleva 1946, C.A. 42, 5076 (1948)
A.Scheunert, E.Theile 1952, Pharmazie 7, 776
A.Scheunert 1956, Ernährungsf. 1, 58; C.A. 51, 15830 (1957)
M.Schmall, C.Pifer, E.Wollish 1953, Anal.Chem. 25, 1486
E.Schmitt 1947, C.A. 41, 6917 (1947)
J.Schröderheim 1941, Ch.Z. 1941 II, 2580
E.Schulek, F.Floderer 1939, C.A. 34, 1698 (1940)
E.Schulek, I.Kovacs 1940, C.A. 34, 7311 (1940)
K.Schwarz 1939, Z.Anal.Chem. 115, 161
A.Seybold, H.Mehner 1948, Sitzgber.d.Heidelberger Akad.d.Wiss. Math.-Naturwiss.Kl.,Jg 1948,10.Abh.
E.Shamrai, I.Platash, G.Gorchakova 1953, C.A. 48, 1600
F.Siebert 1931, Dissertation, Frankfurt/M
K.Sinohara 1938, C.A. 33, 2555 (1939)
I.Skudi, H.Ratish 1938, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 10, 420
C.Smythe, C.King 1942, J.Biol.Chem. 142, 529
G.Snow, S.Zilva 1943, Biochem.J. 37, 630
H.Sommer, 1956, Vit.u.Horm. 7, 405
D.Springson, E.Chargaff 1946, J.Biol.Chem. 164, 417

E.Stahl, P.Schorn 1961, Z.Physiol.Chem. 325, 263
O.Stocker 1948, Züchter 19, 9
R.Strohecker, R.Vaubel 1936, Angew.Chem. 49, 666
M.Sullivan 1953, Federat.Proc. 12. 277
M.Sullivan, H.Clarke 1955, C.A. 50, 5464 (1956)
K.Tatemazu, K.Nogi, A.Yoneda 1934, Z.Physiol.Chem. 225, 275
H.Tauber, I.Kleiner 1935, J.Biol.Chem. 108, 563; 110, 559
B.Tegethoff 1953, Z.Naturf. 8b, 374
K.Tulchinskaga, G.Yurtaev 1941, C.A. 36, 2881 (1942)
I.Tillmann 1927, Z.Unters.Lebensm. 54, 33
M.Valenta, M.Kutacek, F.Icha, L.Holkova 1958, C.A. 53, 13294
A.Virtanen 1961, Exper. 17, 241
E.Vonesch, A.Remezzano 1940, C.A. 34, 7950
G.Wendland 1952, Arch.Pharm. 285, 71
F.Weygand, E.Csendes 1952, Chem.Ber. 85, 45
J.Wibaut 1946, Helv.Chim.Acta 29, 1669
B.Willberg 1938, Z.Unters.Lebensm. 76, 128
W.Woessner, C.Elvehjem 1939, J.Nutrition 18, 267
F.Wokes, J.Organ, J.Duncan, F.Jakoby 1943, Nature 152, 14
F.Wokes, R.Melville 1948, Biochem.J.43, 585
H.Zech 1959, Dissertation Erlangen

B e r i c h t i g u n g :

Auf folgenden Seiten ist als letzte Zeile anzufügen:

Seite 45	o,49 orange	blau (0,51 Ascorbinsäure)
	Kein Hinweis auf Reduktone außer Ascorbinsäure.	
Seite 49	Substanzlösung vereinigt.	
Seite 63	0.23 orange	-
Seite 97	0.05 -	blau
Seite 117	Die Abbildungen 1, 2, 3 und 8 wurden nach Farbaufnahmen gezeichnet.	
Seite 12o	(Methanol) hat das untere Ende der Säule gerade erreicht.	

Lebenslauf

Am 16.7.1931 wurde ich in Elbing/Westpreußen als Sohn des Volkswirtes Dr. Kurt Penner und seiner Ehefrau Helene, geb. Tiefermann geboren. Im Jahre 1933 kam ich mit meinen Eltern nach Nürnberg. Dort besuchte ich von 1938 bis 1942 die Volksschule und von 1942 bis zur Reifeprüfung 1951 das Melanchthongymnasium. Im Wintersemester 1951/52 begann ich das Chemiestudium in Erlangen. Im Juli 1955 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1959 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Das Prüfungszeugnis erhielt ich nach Abschluß der Diplomarbeit im Februar 1960. Seit 1958 wohne ich in Heroldsberg bei Nürnberg. Im Mai 1960 verstarb mein Vater.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN